N° D'ORDRE 245

Année 1974

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS-SCIENCES-PHYSIQUES

par

Marie-José BOINON

Maître-Assistant à l'Université de Saint-Etienne

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES SELS DE THALLIUM I ET DES ÉQUILIBRES ENTRE PHASES FAISANT INTERVENIR LE FLUORURE DE THALLIUM, LE FLUORURE D'HYDROGÈNE ET L'EAU

Soutenue le 24 Juin 1974 devant la Commission d'Examen

MM.	R. COHEN-ADAD	Président
	J. GAUTHIER	Examinateurs
	A. TRANQUARD	Examinateurs
	R. BOUAZIZ	Invités
	J.M. VERGNAUD	Invités

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544713_0033

N° D'ORDRE 245

Année 1974

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD · LYON I

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS-SCIENCES-PHYSIQUES

par

Marie-José BOINON

Maître-Assistant à l'Université de Saint-Etienne

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE QUELQUES SELS DE THALLIUM I ET DES ÉQUILIBRES ENTRE PHASES FAISANT INTERVENIR LE FLUORURE DE THALLIUM, LE FLUORURE D'HYDROGÈNE ET L'EAU

Soutenue le 24 Juin 1974 devant la Commission d'Examen

MM.	R. COHEN-ADAD	Président
	J. GAUTHIER	Examinateurs
	A. TRANQUARD	Examinateurs
	R. BOUAZIZ	Invités
	J.M. VERGNAUD	Invités

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON 1

Président : M. le Pr. J. BOIDIN

Premier Vice-Président : M. le Pr. R. TOURAINE

Deuxième Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

Troisième Vice-Président : M. C. BADOR, Etudiant

Secrétaire Général de l'Université : M. J. RAMBAUD, Administrateur civil

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE (U.E.R.)

U.E.R. médicale GRANGE-BLANCHE : M. le Pr. D. GERMAIN

U.E.R. médicale ALEXIS-CARREL : M. le Pr. C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-NORD : M. le Pr. J.P. GARIN

U.E.R. médicale SUD-OUEST : M. le Pr. J. ROBERT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques : M. le Pr. M. CARRAZ

U.E.R. des Techniques de Réadaptation : M. A. MORGON, Maître de Conférences

U.E.R. de Biologie Humaine : M. le Pr. J.C. CZYBA

U.E.R. d'Education Physique et Sportive : M. A. MILLON, Professeur d'E.P.S.

U.E.R. des Sciences Odontologiques : M. le Dr. R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques : M. le Pr. G. MAURY

U.E.R. de Physique : M. le Pr. R. UZAN

U.E.R. de Chimie et Biochimie : M. le Pr. J. HUET

U.E.R. des Sciences de la Nature : M. le Pr. J. BRUN

U.E.R. de Sciences Physiologiques : M. R. FONTANGES, Maître de Conférences

U.E.R. de Physique Nucléaire : M. le Pr. A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique : M. le Pr. J. MATHIEU

Observatoire de LYON : M. le Pr. J.H. BIGAY

I.U.T. 1 : M. le Pr. B. POUYET

I.U.T. 2 : M. J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M.

A mes Parents,

A mon Mari,

A Philippe,

A tous ceux qui me sont chers,

A Monsieur A. TRANQUARD
Professeur à l'Université Claude Bernard-LYON I
En témoignage de ma profonde reconnaissance,

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Physico-Chimie minérale III (associé au C.N.R.S. n° 116) de l'Université Claude Bernard LYON I, sous la direction de Monsieur le Professeur A. TRANQUARD. Il m'est agréable de pouvoir lui exprimer ici ma reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes recherches.

Qu'il me soit permis d'exprimer ici à Monsieur R. COHEN-ADAD, Professeur à l'Université Claude Bernard LYON I, ma profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à mes travaux et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider cette thèse.

Monsieur J. GAUTHIER, Professeur à l'Université Claude Bernard LYON I a bien voulu examiner ce travail. Qu'il soit assuré de ma vive gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à Messieur R. BOUAZIZ, Professeur à l'Université de ROUEN et J.M. VERGNAUD, Professeur à l'Université de SAINT-ETIENNE, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce mémoire.

Enfin, j'adresserai à tous mes camarades de laboratoire et plus particulièrement à Mademoiselle M.Th. SAUGIER et Monsieur G. COFFY, Maître-Assistants, et à Monsieur A. MARCHAND, Ingénieur C.N.R.S., de sincères remerciements pour l'aide très efficace qu'ils m'ont toujours apportée.

S O M M A I R E

P

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR L'ETUDE DES EQUILIBRES ENTRE PHASES..... 3

A - PRINCIPE 4

I - Analyse thermique..... 4

II - Mesure des solubilités..... 5

III - Radiocristallographie..... 7

B - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 9

I - Mélanges sels de thallium-eau..... 9

1°) - Analyse thermique..... 9

a/ Analyse thermique directe..... 9

α. à la pression atmosphérique..... 9

β. en bombe fermée..... 11

γ. "sans volume mort"..... 14

b/ Analyse thermique différentielle.... 20

2°) - Mesure des solubilités..... 21

a/ à la pression atmosphérique..... 21

b/ solubilités sous pression..... 21

3°) - Radiocristallographie..... 23

a/ diagrammes de poudres..... 23

b/ méthode de Weissenberg et de cristal tournant..... 25

c/ méthode de précession..... 25

II - Techniques expérimentales dans les systèmes binaires ou ternaires faisant intervenir l'acide fluorhydrique..... 25

1°) - Terminologie..... 25

2°) - Rappels de quelques propriétés de HF. 25

3°) - Matériaux employés..... 26
a/ Dispositif de prélèvement de HF..... 26
b/ Analyse thermique..... 28
α. Principe du dispositif à flux thermique constant..... 28
β. Description et fonctionnement..... 29
c/ Solubilité..... 37

CHAPITRE II PRODUITS UTILISES - DOSAGES..... 41
A - PRODUITS..... 42
1°) - Sels de thallium..... 42
2°) - Acide fluorhydrique..... 44
B - DOSAGES..... 44

CHAPITRE III LES SYSTEMES BINAIRES..... 47
H_2O-Tl_2CO_3..... 48
H_2O-$TlNO_3$..... 55
H_2O-$TlCH_3CO_2$..... 60
H_2O-$TlHCO_2$..... 67
H_2O-TlH_2PO_4..... 74
H_2O-TlF..... 80

CHAPITRE IV 87
I - Le système binaire HF-TlF..... 88
II - Le système ternaire HF-H_2O-TlF..... 102
A - Isotherme -19,5°C..... 105
B - Isotherme -28,6°C..... 109

CHAPITRE V ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES PHASES EN EQUILIBRE 113

CONCLUSION 133

BIBLIOGRAPHIE 136

I N T R O D U C T I O N

En entreprenant l'étude de quelques sels de thallium I, nous nous sommes adressés à un domaine de la chimie minérale resté assez peu connu. Les composés du thallium, malgré certaines ressemblances, établies très tôt, avec des sels de métaux alcalins n'ont pas toujours suscité l'intérêt qu'ils méritaient. De plus, leur mode de préparation restait souvent contestable.

Notre contribution à l'étude des sels de thallium I a porté essentiellement sur : Tl_2CO_3, $TlNO_3$, $TlCH_3CO_2$, $TlHCO_2$, TlH_2PO_4, TlF.

Après l'obtention de sels très purs préparés selon une technique mise au point au laboratoire, nous avons cherché tout d'abord à améliorer la connaissance physico-chimique de ces derniers. Des études radiocristallographiques nous ont permis une identification sans ambiguïté des différentes phases. Puis, nous avons fait une étude systématique du comportement de ces sels dans l'eau et tracé les diagrammes d'équilibre liquide-solide correspondants.

Enfin, nous avons, à l'aide d'un appareillage particulier adapté à l'emploi de l'acide fluorhydrique choisi comme solvant, tracé le diagramme d'équilibre liquide-solide du système HF-TlF dans lequel sept fluorhydrates ont été mis en évidence. L'étude de deux isothermes ternaires du système H_2O-HF-TlF effectuées vers -20 et -30°C a permis de délimiter les domaines d'existence de quatre d'entre eux et d'en confirmer la stoechiométrie.

Les résultats obtenus avec les systèmes ayant mis en jeu l'acide fluorhydrique ont nécessité une expérimentation particulièrement longue, liée à la manipulation délicate de HF.

Le travail expérimental a été complété par une étude thermodynamique des phases terminales dans le but de déterminer les enthalpies de fusion et de transformations allotropiques de ces phases ainsi que leur stoechiométrie.

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR L'ETUDE DES EQUILIBRES ENTRE PHASES

Pour étudier les équilibres entre phases, nous avons fait appel essentiellement à trois méthodes : l'analyse thermique, les mesures de solubilités et la radiocristallographie.

A - PRINCIPE

I - ANALYSE THERMIQUE

Rangée parmi les méthodes dynamiques, l'analyse thermique permet de suivre la variation de la température d'un mélange de composition connue en fonction du temps. Elle peut être directe ou différentielle et permet de définir essentiellement :

- les paliers d'invariance,
- les courbes de liquidus dans certains cas favorables.

Nous avons travaillé par analyse thermique à l'échauffement suivant la technique mise au point par ROLLET et ses élèves (1)(2)(3)(4) :

- le mélange est maintenu préalablement à une température suffisamment élevée pour qu'il devienne liquide. Une agitation énergique assure son homogénéité. Puis il est refroidi brusquement jusqu'à solidification. Selon le cas, la trempe s'effectue dans l'eau, la carboglace ou l'air liquide. Parfois, il est nécessaire de réaliser un recuit à une température fixe, maintenue un certain temps. Cette dernière technique s'est avérée indispensable en particulier pour la cristallisation de mélange sel-HF très riches en HF.

- l'échantillon est ensuite chauffé lentement et la courbe température-temps enregistrée. Chaque changement de phase se traduit par une brisure, chaque phénomène invariant par un palier.

II - MESURE DES SOLUBILITES

Le principe de la mesure des solubilités est simple. Le mélange dont la composition est calculée de manière à obtenir une solution saturée est maintenu dans un thermostat et agité jusqu'à obtention de l'équilibre. Après décantation, on effectue un prélèvement de la solution saturée et du résidu qu'on analyse.

* pour un système binaire, la méthode des solubilités permet d'avoir avec précision les points de la courbe de liquidus mais n'apporte aucun renseignement direct sur le solide lui-même.

* dans le cas d'un système ternaire, on peut identifier la phase solide à partir d'une construction géométrique résultant de l'analyse chimique de la solution saturée et du "reste" ou résidu qui demeure au fond du tube laboratoire après prélèvement de la plus grande partie de la phase liquide.

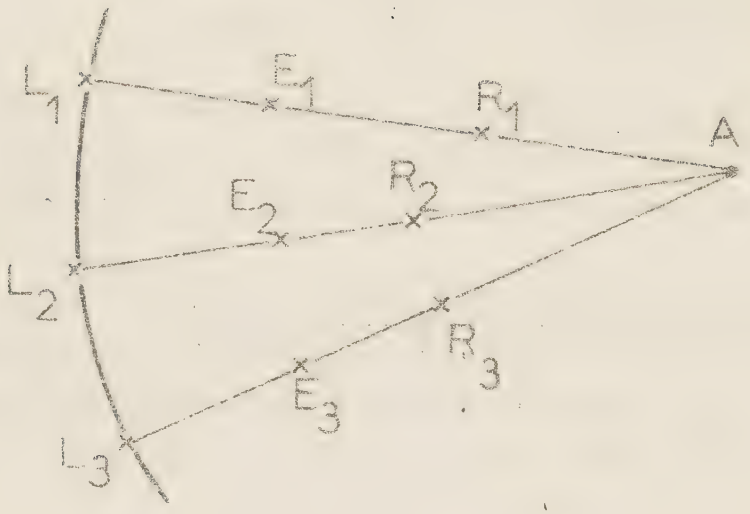
Dans la pratique, on maintient dans un thermostat un mélange E de composition connue, "ensemble", et on le laisse sous agitation jusqu'à ce que l'équilibre liquide-solide soit atteint ; on sépare ensuite la solution saturée L et le résidu R (reste) que l'on dose.

- Si le solide A est une espèce chimique de composition définie (figure 1a), toutes les droites LER convergent au point A aux erreurs expérimentales près. Plusieurs ensembles E différents permettent donc de déterminer la composition de A.

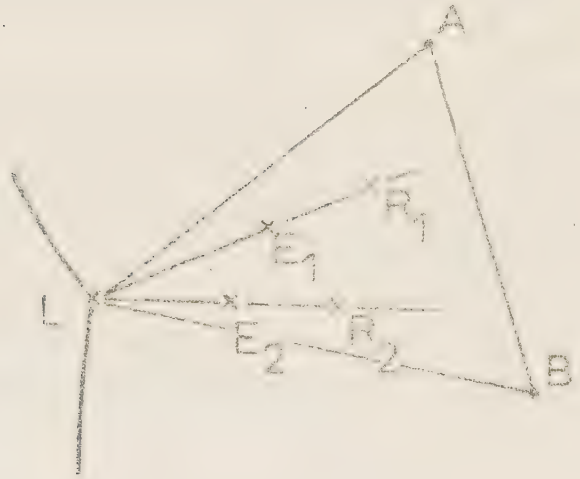
- Si la solution L est en équilibre avec deux solides A et B, sa composition est invariante et les droites LER convergent toutes en L (figure 1b).

La méthode des ensembles proposée par CHRETIEN (5) exploite les points solution et ensemble, celle des restes, proposée par SCHREINMAKERS (6), exploite les points solution et reste.

L'une et l'autre ont été mises à profit pour le tracé des isothermes du système ternaire H_2O-HF-TlF.



(a)



(b)

- Figure 1 -

III - RADIOCRISTALLOGRAPHIE

Au même titre que la mesure des solubilités, la radiocristallographie est comptée parmi les méthodes statiques.

Au cours de ce travail, les différentes méthodes expérimentales de radiocristallographie ont été employées :

- la méthode des diagrammes de poudres (DEBYE-SCHERRER ou HULL) :

utilise un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ ; la substance est réduite en poudre de façon qu'elle soit constituée de cristallites de petites dimensions. Chaque composé ayant son diagramme propre, on peut déterminer les distances d_{hkl} entre les différentes phases et les intensités I_{hkl} correspondantes. Pour une famille de plans hkl, la distance d_{hkl} correspond à un angle θ, tel que :

$$\lambda_{\text{Å}}^{\circ} = 2d_{hkl}\sin\theta$$

- la méthode de LAUE :

utilise un rayonnement polychromatique ; elle s'effectue sur monocristal et permet de déterminer les éléments de symétrie des cristaux.

- la méthode du cristal tournant ou oscillant :

sert à déterminer les trois vecteurs de base $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ qui sont les paramètres de la maille. On fait tourner le monocristal autour d'une rangée du réseau direct. Les taches de diffraction vont se répartir suivant des strates perpendiculaires à l'axe de rotation. Les distances h séparant les différentes strates de la strate équatoriale permettent de calculer le paramètre n_{uvw} de la rangée correspondante :

$$h_1 = r\,\text{tg}\,\varphi_1$$
$$n_{uvw}\sin\varphi_1 = k\lambda$$

r étant le rayon de la chambre.

On a fait encore appel à deux méthodes dérivées de celle du cristal tournant et permettant de reconstituer exactement l'espace réciproque, soit directement (méthode de précession), soit indirectement (méthode de WEISSENBERG).

Méthode de WEISSENBERG

Le cristal tourne toujours autour d'un axe xx' de la chambre ; cet axe coïncide avec une rangée du cristal mais la modification qui intervient par rapport à la méthode du cristal tournant est que la chambre cylindrique peut se translater suivant cet axe xx' uniformément.

Les réflexions sont enregistrées strate par strate en disposant un cache cylindrique à ouverture annulaire ne laissant passer que les réflexions appartenant à la strate en étude. Une translation du film cylindrique synchrone de la rotation du cristal (en général, à une rotation de 2° correspond une translation de 1 mm) répartit les réflexions sur tout le film, ce qui évite la superposition.

Méthode de précession

La chambre de précession permet d'obtenir un enregistrement non déformé des différents plans du réseau réciproque parallèles à l'axe de rotation.

Le monocristal est disposé de façon qu'une rangée paramétrique coïncide avec le faisceau de Rayons X.

L'enregistrement se fait strate par strate ; pour ceci, un cache à ouverture annulaire est disposé entre le cristal et le film. L'appareillage confère au cristal, au cache et au film, un mouvement dit de précession, ce qui signifie que l'écran et le film sont toujours parallèles au plan du réseau préciproque.

B - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

L'appareillage qui a été mis en oeuvre pour les mesures en milieu aqueux et celui qu'il a fallu mettre au point pour parvenir à faire les mêmes types de mesures avec des mélanges contenant l'acide fluorhydrique seront décrits dans deux paragraphes distincts.

I - MELANGES SELS DE THALLIUM-EAU

1°) - Analyse thermique

a - Analyse thermique directe

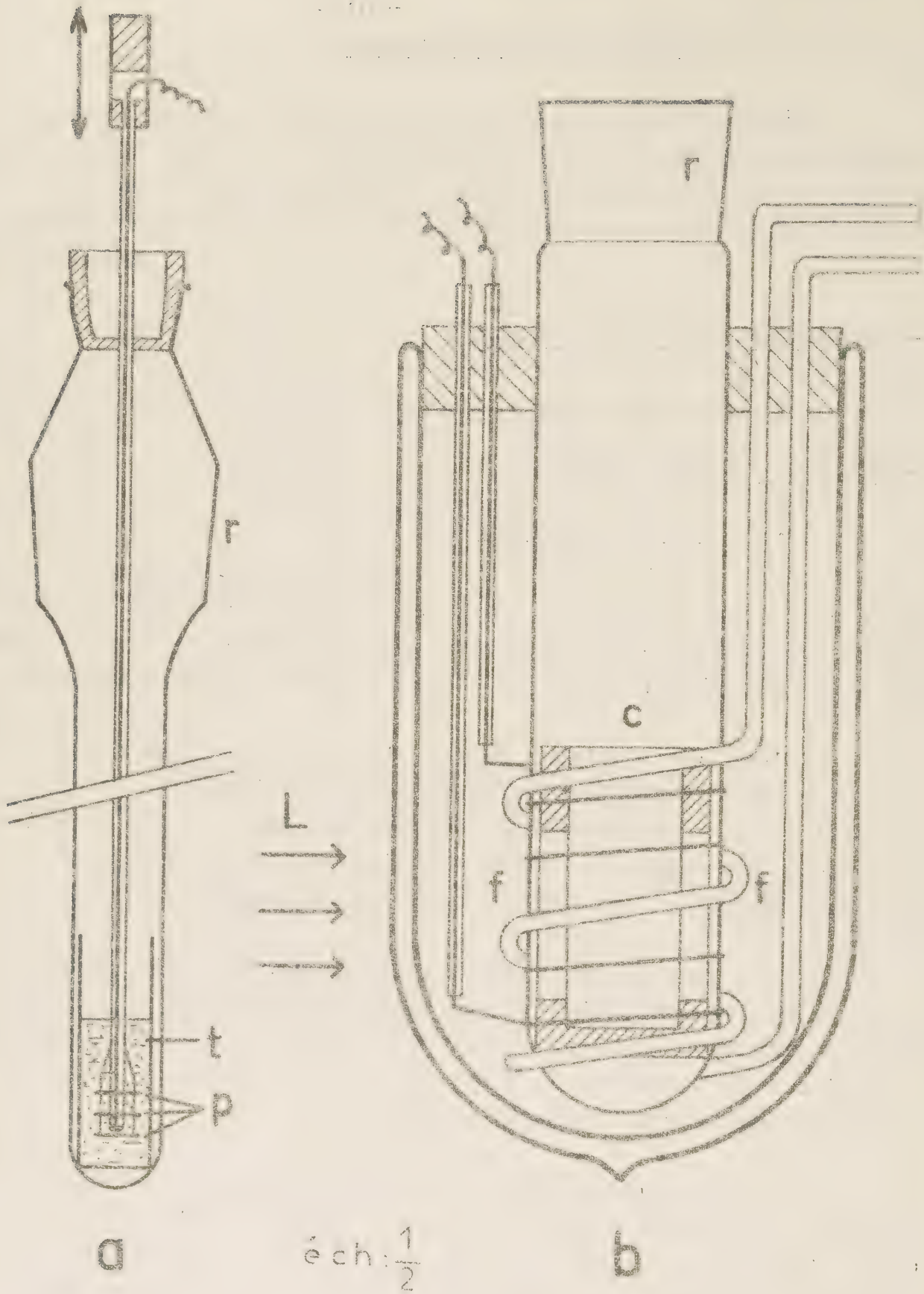
α. à pression atmosphérique

Elle peut être conduite jusque vers 80°C. Le tube laboratoire est le plus souvent en verre. Pour les mesures effectuées sur des mélanges du type TlF-H_2O, la corrosion due au fluorure impose l'emploi d'un autre matériau : argent ou composé synthétique du type "versilic".

C'est parce qu'elle permet d'éviter les phénomènes de ségrégation que l'analyse thermique sous agitation a été choisie pour explorer les systèmes binaires. Sous la pression atmosphérique, on a obtenu des résultats très satisfaisants avec le dispositif représenté sur la figure 2 qui comporte deux parties :

* un tube de verre Pyrex (figure 2a), muni d'un rodage r reçoit le mélange soit directement, soit indirectement par l'intermédiaire d'un tube en "versilic". Outre sa relative inertie chimique, ce dernier a la propriété de supporter les variations brusques de volume accompagnant une cristallisation.

Dans le mélange étudié, plonge un agitateur constitué de plusieurs plateaux d'argent p soudés à l'extrémité d'un long tube d'acier inoxydable. Un moteur vibrant connecté à la partie supérieure de l'agitateur permet de brasser énergiquement le mélange pendant toute la durée de la mesure d'analyse thermique. Le tout est rendu



éch : $\frac{1}{2}$

étanche grâce à un bouchon de caoutchouc, évidé au centre à l'endroit du passage de l'agitateur. Dans l'axe du tube d'acier, on glisse un couple thermoélectrique fer-constantan, isolé sous gaine de textile minéral. Les deux fils de couple et l'extrémité inférieure du tube sont brasés ensemble à l'argent.

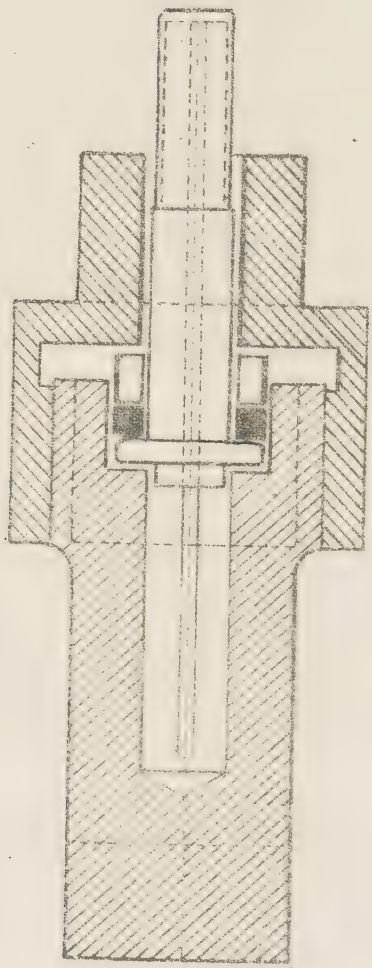
* La deuxième partie de l'appareil (figure 2b) est un four constitué d'un Dewar non argenté de 1 litre dans lequel un bouchon maintient un gros tube de verre Pyrex s'ajustant, grâce à un rodage r avec la partie a. Un bobinage en acier Super-Imphy permet de chauffer ce tube tandis qu'un serpentin de verre parcouru soit par un liquide thermostaté, soit par de l'air liquide autorise toutes les trempes et tous les recuits nécessaires. Une fois les deux rodages r en place, le mélange se trouve centré à l'intérieur d'un bloc d'aluminium c homogénéisant la température et dans lequel on a ménagé deux étroites fenêtres f pour pouvoir observer, grâce à une lampe L, l'intérieur du tube laboratoire.

Avec un tel appareil, les courbes d'analyse thermique obtenues sont proches des courbes théoriques. Les paliers d'invariance sont bien définis. De plus, les fins de fusion sont nettement marquées et en excellente concordance avec celles obtenues par mesure de solubilité. On peut, en outre, contrôler par examen visuel direct du tube laboratoire la disparition des derniers cristaux.

β. Analyse thermique en bombe fermée

* Au-dessus de 80°C et plus généralement pour les températures supérieures aux températures d'ébullition des mélanges liquide-solide, les mesures sont effectuées dans un système étanche et capable de résister à la pression de vapeur saturante des solutions. Nous avons utilisé un type de bombe en acier inoxydable 18/8 Mo pouvant travailler jusqu'à 500 bars et 500°C (7)(8), représenté sur la figure 3. Un four ADAMEL, du type T7 1050 réalise un chauffage sensiblement linéaire. Un thermocouple chromel-alumel "thermocoax" permet de suivre la température de l'échantillon, couplé à un enregistreur.

Bombe d'Analyse
thermique
éch : 1



- Figure 3 -

* Lorsqu'il nous a été possible d'utiliser l'enregistreur "XY LUXYTRACE", les mesures d'analyse thermique ont pu fournir des courbes très proches des courbes théoriques. Le dispositif d'analyse thermique était alors le suivant : à l'enregistreur parvenaient les tensions délivrées par deux thermocouples distincts plongeant dans deux bombes (l'une contenant le mélange, l'autre un témoin du type alumine) disposées dans le même four. Celles-ci sont en acier inoxydable, d'un modèle dérivé de celui décrit sur la figure 3 et de plus petites dimensions.

En l'absence de tout phénomène thermique pendant le chauffage de l'échantillon, les deux couples étaient à la même température quelle que fût la loi de chauffage du four. Même si la montée en température n'était pas rigoureusement linéaire, la plume de l'appareil décrivait alors une droite, diagonale du rectangle que constituait le papier enregistreur. Elle s'écartait au contraire de cette diagonale lors d'un accident thermique pour y revenir dès qu'il était terminé. Ainsi, les courbes obtenues étaient indépendantes de la courbure de la caractéristique du four.

* Lorsqu'on chauffe un échantillon dans ce type d'autoclave, l'eau, constituant le plus volatil, se vaporise en quantité de plus en plus importante au fur et à mesure que la température augmente. Pour les mélanges pauvres en eau et dont les points de fusion correspondent par conséquent aux températures les plus élevées pour le binaire considéré, le détitrement devient très important et l'erreur commise sur l'évaluation de la température de fusion considérable. Pour un diagramme donnant les températures de fusion en fonction de la composition du mélange, le liquidus est déplacé vers le sel et cette déformation varie proportionnellement au "volume mort" offert à la vapeur (12).

Même s'il était possible de supprimer ce dernier dans la bombe décrite précédemment, les pressions entraînées par la dilatation du mélange deviendraient fortes et incontrôlables.

γ. Analyse thermique sans "volume mort"

Pour travailler avec une phase gazeuse négligeable, nous avons fait appel à un dispositif déjà décrit (9)(10)(figure 4).

L'appareil permet d'effectuer des mesures d'analyse thermique directe ou différentielle dans une gamme de pressions allant de 0 à 5000 bars et une gamme de températures allant de l'ambiant à 900°C. Il comporte trois parties essentielles : le générateur de pression, la régulation thermique et la tête de mesure.

* le générateur de pression

Il se compose d'un vérin pneumatique CROUZET monté sur le bâti constitué par deux plaques d'acier mi-dur (E) de 30 cm de côté et de 2 cm d'épaisseur et de quatre colonnes (F) du même acier de 100 cm de hauteur.

L'ensemble est posé sur un socle en cornière d'acier doux ; l'échantillon est comprimé entre un mandrin fixé à la plaque supérieure et le piston du vérin. Celui-ci est alimenté par de l'azote comprimé sous une pression au plus égale à 12 bars par l'intermédiaire d'un robinet à 3 voies (H) qui commande la montée et la descente du piston. La force maximale délivrée est de 5 tonnes.

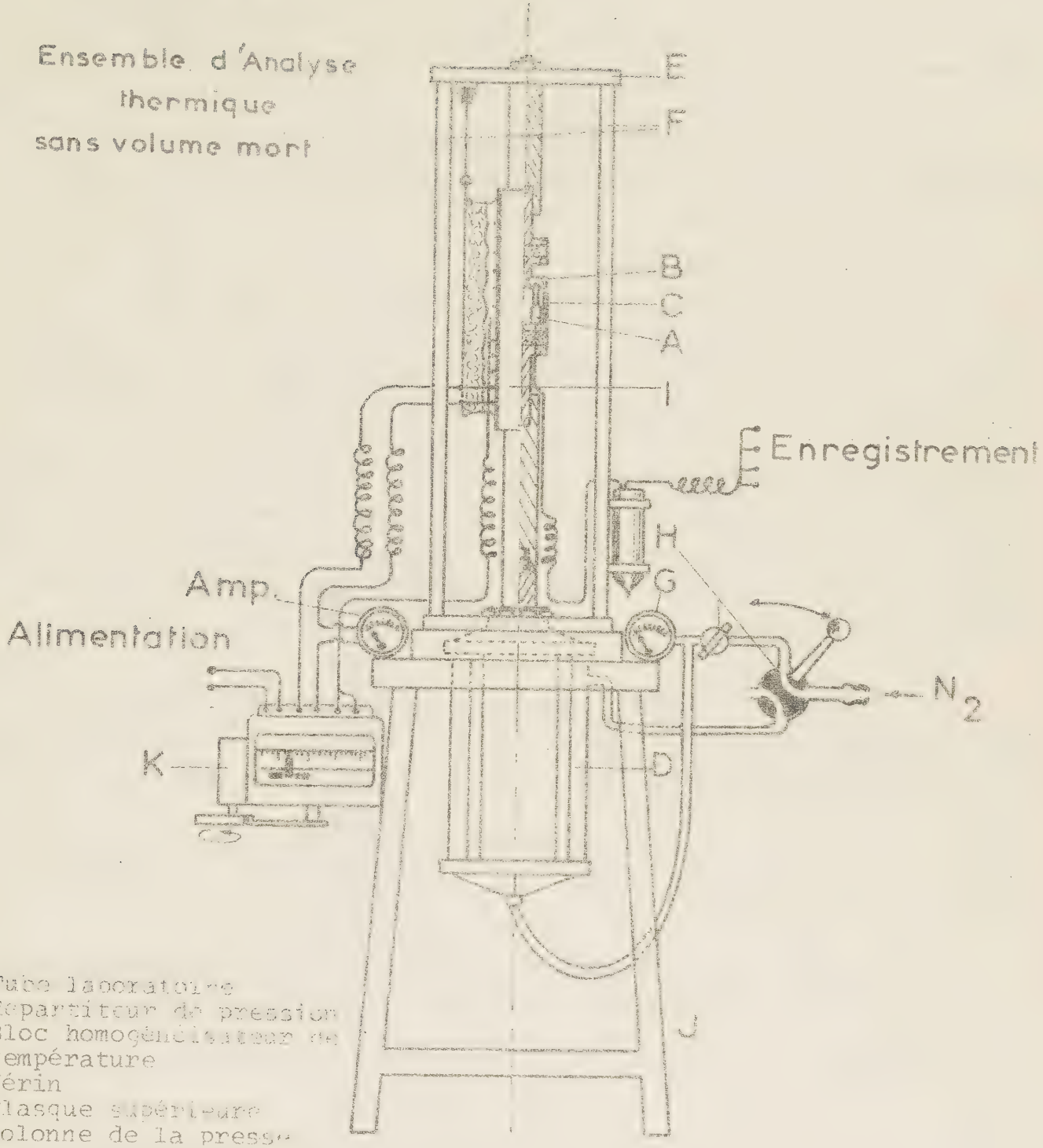
* la régulation thermique

Le four est constitué d'un cylindre de mullite sur lequel est enroulé un fil de résistance Super-Imphy. A proximité immédiate de celui-ci se trouve un long tube de mullite de 2 mm de diamètre qui sert de gaine au thermocouple de régulation. L'isolement électrique de l'ensemble est réalisé au moyen de ciment réfractaire Al 320. Le tout est placé au centre d'une carcasse d'amiante cerclée d'aluminium.

Un remplissage de vermiculite et de poudre d'amiante assure l'isolement thermique du four. Celui-ci peut être monté ou descendu pour la mise en place des échantillons avant les mesures.

La régulation du four est commandée par un thermocouple chromel-alumel, relié, par l'intermédiaire d'une boîte de rapport

Ensemble d'Analyse thermique sans volume mort



A Tube laboratoire
B Répartiteur de pression
C Bloc homogénéisateur de température
D Vérin
E Plasque supérieure
F Colonne de la presse
G Manomètre pression primaire
H Vanne de commutation de pression
I Four
J Bâti

- Figure 4 -

servant de diviseur de tension, à un relais galvanométrique (K) du type "Pyrométrie Industrielle". Cinq cycles de déroulement sont réalisables par l'interversion de pignons et de chaînes.

Des cames interchangeables permettent d'assurer des programmes de chauffage ou de refroidissement réglables à volonté.

* la tête de mesure

C'est la partie la plus importante de l'appareil.

Nous avons utilisé une enceinte d'analyse thermique différentielle (figure 5) qui se compose de trois tubes laboratoire en acier inoxydable 18/8 Mo, répartis symétriquement sur un socle A. Ils sont isolés électriquement par des disques d'amiante et de mica comprimés (C). Au centre de ces disques isolants, des pastilles d'argent de 5 mm de diamètre et de 1/10 mm d'épaisseur sont fixées aux fils de thermocouples ; l'assemblage thermocouple-pastille est réalisé à l'aide de la brasure d'argent "CASTOLIN" 1802 (figure 6).

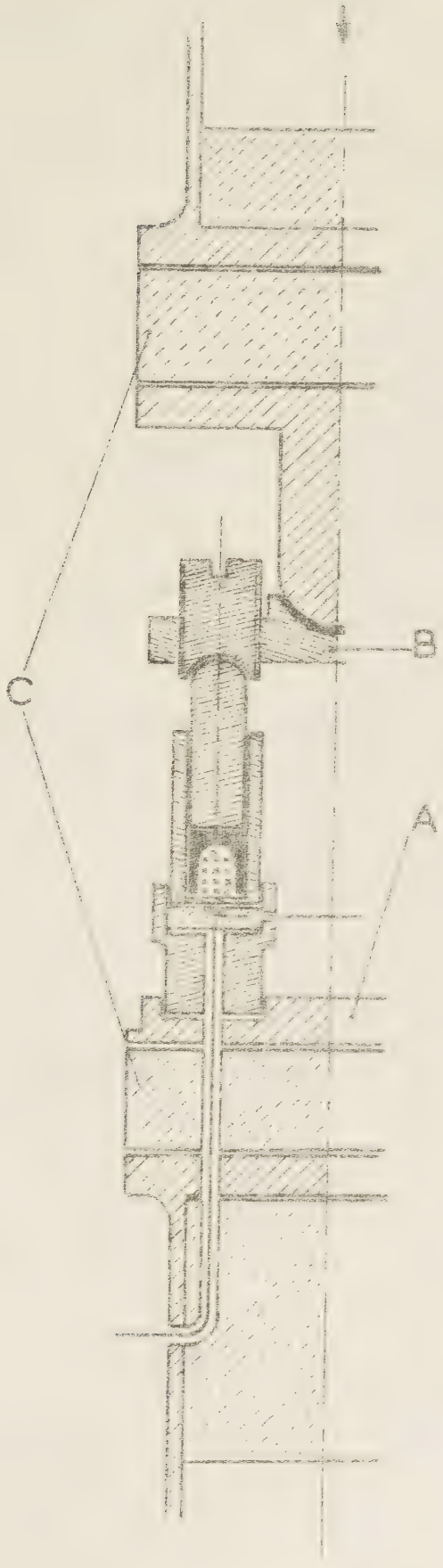
L'ensemble comporte donc deux thermocouples : l'un deux donne la température d'un témoin, ici le plomb, l'autre la différence de température entre l'échantillon étudié et un autre témoin.

Les fils de couple sont un alliage BTE-ATE d'Imphy. Leur diamètre est de 3/10 mm.

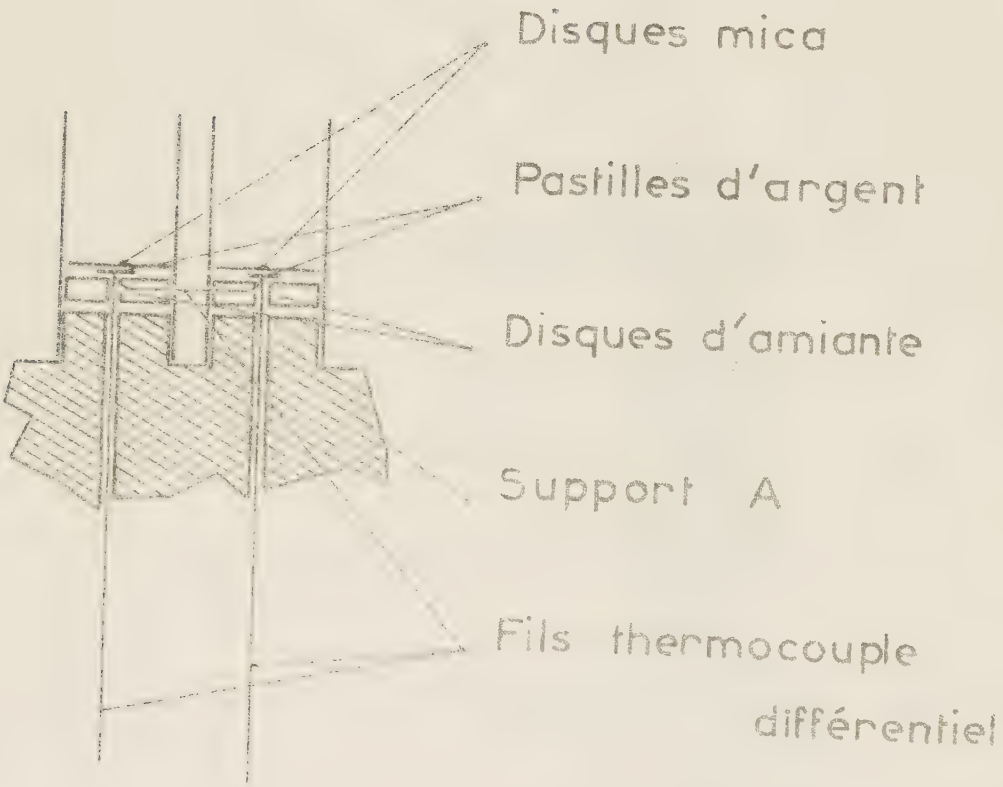
Le tube laboratoire (figure 7) ainsi que les deux tubes témoins sont en acier inoxydable 18/8 Mo. Ils se composent :

- d'un cylindre A, alésé à 1 cm, son diamètre extérieur est de 1,5cm : le fond est plat et a une épaisseur de 0,02 cm,
- d'une cupule B, en plomb qui, renversée à l'intérieur du cylindre A assure l'étanchéité et permet l'application de la surface libre du produit sur le fond mince du cylindre,
- d'un piston C, ajusté de façon à glisser librement mais sans jeu dans le cylindre. Il transmet la pression choisie à l'échantillon. L'extrémité supérieure de chaque piston est arrondie.

Tête de mesure
d'analyse thermique
différentielle



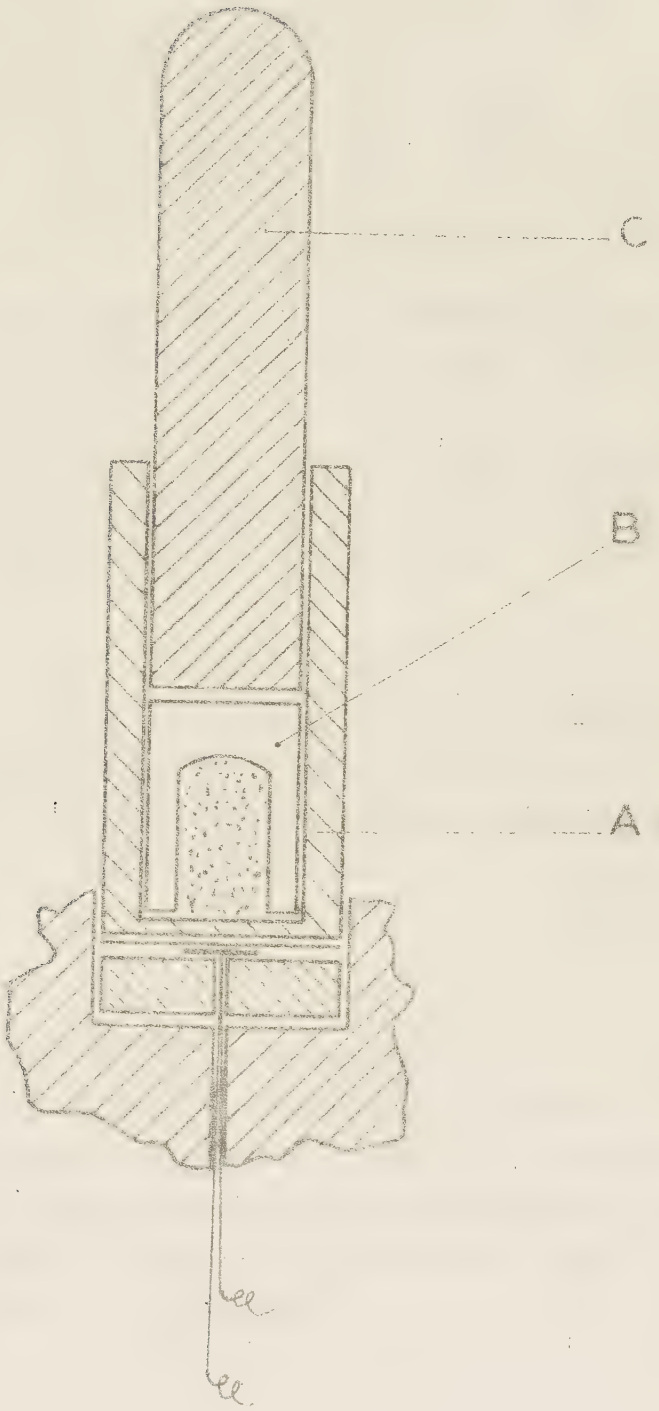
Montage thermocouple différentiel



- Figure 6 -

Tube laboratoire

éch : 2



- Figure 7 -

Un répartiteur de forces (B, figure 5) est mis en place, au-dessus de la tête différentielle.

* Mesure des pressions

Entre la plaque supérieure du bâti et le mandrin, un capteur de force SEXTA à jauges de contraintes, type 2005 FC (classe 0,25 %, étendue de mesure 0-5000 kg) a été intercalé. Il est monté sur une platine refroidie par circulation d'eau afin de le maintenir à une température sensiblement constante (la résistance des jauges variant légèrement avec la température) et d'éviter le risque de décollement des jauges. Il est relié à une alimentation stabilisée SEXTA, type 3003.

Ce dispositif d'analyse thermique "sans volume mort" fut utilisé essentiellement pour l'exploration des domaines riches en sel du système H_2O-Tl_2CO_3 à la pression de 800 bars.

b) - Analyse thermique différentielle

Nous avons fait appel à cette technique chaque fois que l'analyse thermique directe séparait mal, à l'échauffement, des phénomènes thermiques de températures voisines, ceci essentiellement à proximité du point de fusion de quelques sels tels que Tl_2CO_3, $TlCH_3CO_2$, $TlHCO_2$.

Deux tubes laboratoire de mêmes dimensions en argent ou en téflon sont contenus dans un bloc métallique lui-même plongé dans un four. Le premier tube, rempli d'alumine sert de témoin. Il est muni d'un couvercle traversé par un doigt de gant qui plonge dans l'alumine et qui reçoit une branche de couple différentiel. Le second tube contient 20 à 30 g de sel de thallium. Son couvercle porte deux doigts de gant recevant l'un la deuxième branche du couple différentiel, l'autre un thermocouple de mesure directe de la température au sein de l'échantillon. Les signaux parviennent à deux enregistreurs distincts. Un tel dispositif associé à un four autorisant une montée en température linéaire et très lente (quelques degrés/heure) a permis d'individualiser des accidents thermiques séparés par un intervalle de température très inférieur au degré.

2°) - Mesure de solubilités

a - à la pression atmosphérique

* Le thermostat utilisé au-dessous de l'ambiant est un cryostat UK 80 (LAUDA). Sa stabilité est de l'ordre de 0,05 degré. Au-dessus de ces températures, on utilise des thermostats à eau ou à huile dont la précision est supérieure à 0,1 degré. Ils ont été décrits lors de travaux antérieurs (11)(8).

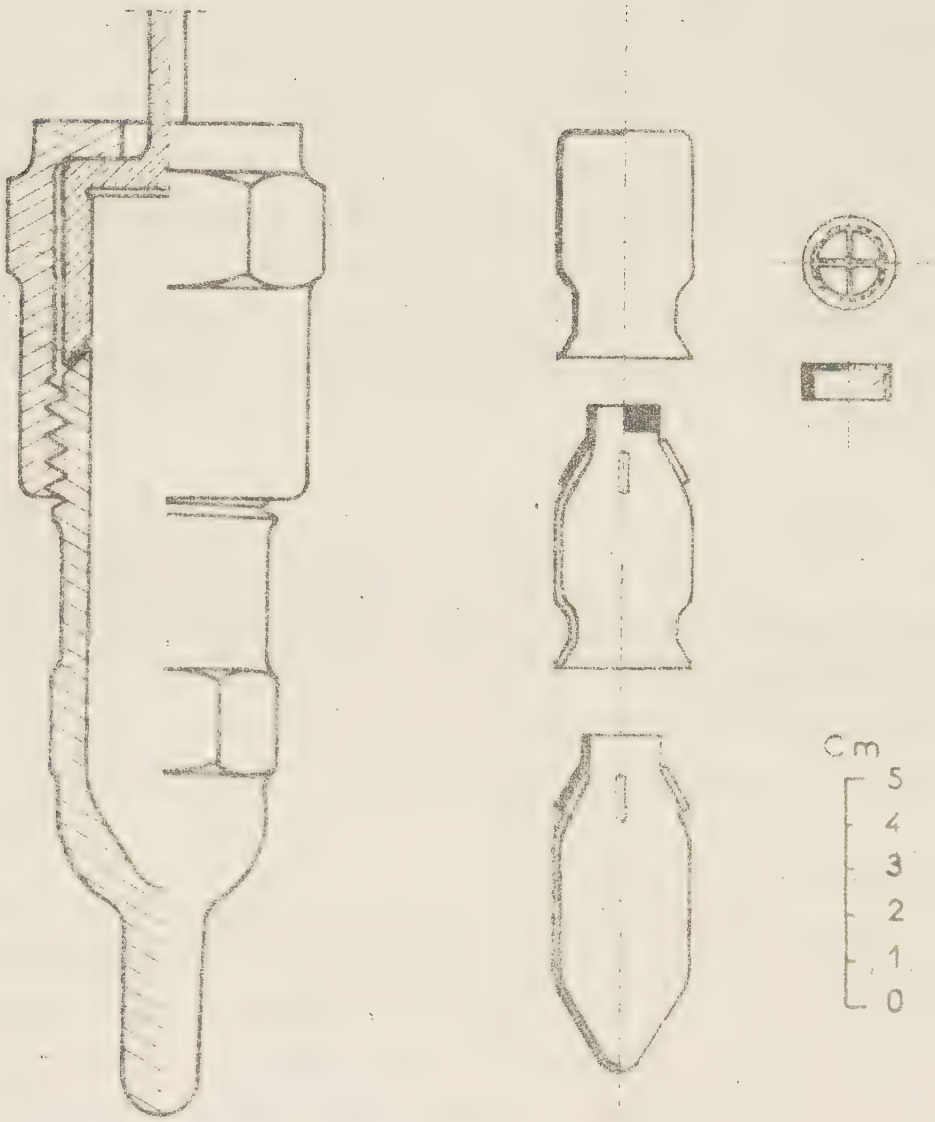
* Les tubes laboratoire sont en verre Pyrex munis d'un agitateur rotatif à joint de mercure (8). Au-dessus de 40°C, les solutions de fluorure attaquant le verre sont introduites dans un tube de polyéthylène associé à un agitateur vibrant constitué du même matériau. L'étanchéité est assurée par un bouchon de caoutchouc évidé au centre.

* Après 12 heures d'agitation, la solution saturée est prélevée à l'aide d'une pipette à la partie inférieure de laquelle est adapté un embout amovible garni d'un disque en verre fritté. Dès que le prelèvement est effectué, on retire l'embout et on laisse écouler le liquide dans un vase à tarer.

b - Solubilité sous pression

Elle a été réalisée dans un appareil mis au point par BOUAZIZ (13) et représenté sur la figure 8. Il comprend une bombe en acier inoxydable formant autoclave. Celle-ci contient trois pièces en nichrome, emboîtées les unes dans les autres. La première de forme cylindrique à fond conique est le tube laboratoire. La deuxième est fermée à sa partie inférieure par un filtre en monel fritté d'UGINE-CARBONE. La troisième sert à recueillir la phase liquide.

La bombe, munie de son dispositif intérieur lui-même garni du mélange à étudier, est mise en rotation autour de son axe. Cette rotation est alternativement arrêtée puis reprise de 5 en 5 secondes



- Figure 4 -

au moyen d'un doseur cyclique. Cristaux et liquide, plaqués sur les parois verticales du tube laboratoire, lors de la rotation, retombent au fond à chaque arrêt. La filtration se fait simplement en retournant la bombe à l'aide de manettes extérieures. L'ensemble est disposé dans un thermostat à air.

3°) - Radiocristallographie

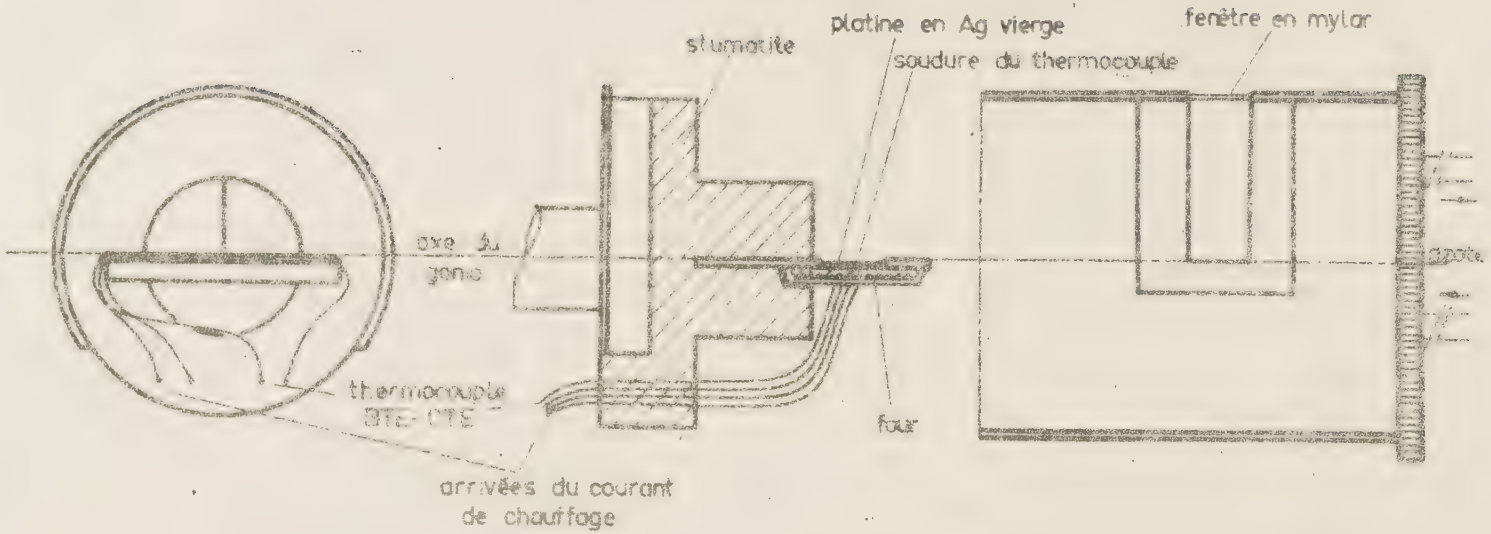
a - Diagramme de poudres

Nous avons utilisé soit un appareil CRISTALLOBLOC C.G.R., muni d'un compteur à scintillations, soit un appareil PHILIPS PW 1010 équipé d'un goniomètre PW 1050/25, d'un compteur GEIGER-MULLER PW 1010 et d'une baie de comptage PW 1051. Sur ces deux dispositifs, nous avons fait les mesures avec la raie $K\bar{\alpha}$ du cuivre.

Dans plusieurs cas, la nécessité de préciser les équilibres solide-solide nous a conduits à faire des études radiocristallographiques à des températures constantes, supérieures ou égales à la température ambiante. Pour cela, nous avons utilisé le dispositif suivant adapté à l'appareil PHILIPS (14).

Un petit four (figure 9), fixé au goniomètre permet d'effectuer des mesures à température élevée. La platine porte-échantillon est une plaquette d'argent vierge comportant un évidement parallélépipédique destiné à recevoir la poudre. Sous la platine, au centre de ce logement, est placée la soudure du thermocouple constitué de fils de 0,1 mm de diamètre, en alliage CTE-BTE. L'isolement électrique est assuré par des lamelles de mica. L'élément chauffant est bobiné sur une plaquette de mica. Il est maintenu contre la platine par une lame d'argent.

L'ensemble est fixé sur un support réfractaire en "stumatite" solidaire de l'axe du goniomètre. Un couvercle en acier inoxydable complète le tout. Il comporte une fenêtre obturée par une feuille de mylar et présente deux ajutages destinés à assurer un balayage d'azote.



Four adapté sur le goniomètre
PHILIPS PW1050

Avant les manipulations, le bon réglage de l'appareil est vérifié par passage de la plaque-étalon au silicium.

b - Méthode de WEISSENBERG et de cristal tournant

L'appareil utilisé est un PHILIPS 1011 auquel est adaptée une chambre de WEISSENBERG de type NONIUS et une anticathode au molybdène.

c - Méthode de précession

Nous avons utilisé un appareil THETA 60 C.G.R., équipé d'une chambre de précession STOE et d'une anticathode au molybdène.

Tous les paramètres calculés à partir des diagrammes réalisés sur monocristaux ont été affinés à l'aide de spectres de poudres.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES DANS LES SYSTEMES BINAIRES OU TERNAIRES FAISANT INTERVENIR L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

1°) - Terminologie

Pour plus de commodité, nous conviendrons d'employer le terme usuel "acide fluorhydrique" pour désigner l'acide anhydre (qui est, dans la nomenclature systématique, le fluorure d'hydrogène) et ses solutions aqueuses.

De même, pour les composés du type TlF,nHF, le mot fluorhydrate sera substitué à hydrogénofluorure. Ainsi, TlF,HF sera appelé monofluorhydrate de thallium I.

2°) - Rappels de quelques propriétés de l'acide fluorhydrique

Les propriétés particulières de l'acide fluorhydrique anhydre utilisé comme solvant ont nécessité l'emploi d'un appareillage nouveau (15). Ces propriétés sont les suivantes :

- HF anhydre est très hygroscopique. Ses vapeurs donnent, avec l'humidité de l'air, d'abondantes fumées blanches attribuées à la formation d'un hydrate moins volatil.

- Sa pression de vapeur à la température ordinaire est élevée : 760 mm Hg à 19,5°C.

- L'acide anhydre attaque le verre, mais laisse intacts l'acier ordinaire, le cuivre et le laiton. Par contre, les solutions aqueuses attaquent à la température ordinaire tous les métaux, sauf le mercure, l'or, l'argent et certains alliages tels que le monel (cupro-nickel).

- Enfin, du point de vue biologique, HF est particulièrement agressif : il exerce une action destructive sur les tissus de l'organisme. En effet, il se montre toxique : par les propriétés spécifiques de l'ion fluorure, par ses propriétés acides et surtout lorsqu'il est anhydre, par son puissant effet déshydratant. Les vapeurs sont dangereuses à respirer.

Face à ces propriétés, il a fallu mettre au point un appareillage réunissant les qualités suivantes :

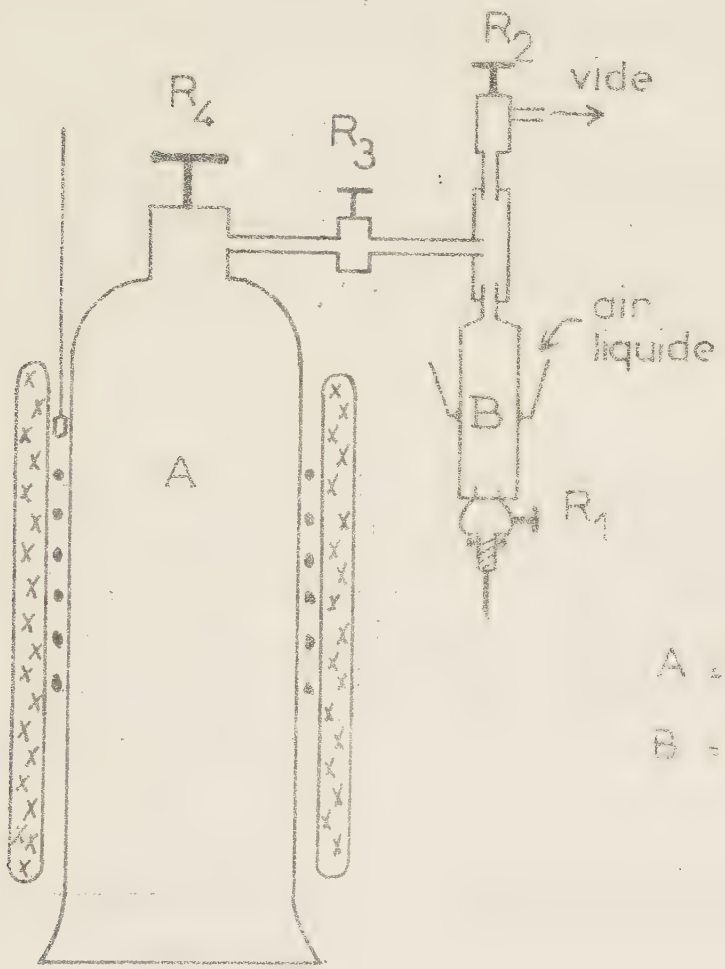
- résistance des matériaux à la fois à HF anhydre et à ses solutions aqueuses ;
- Etanchéité parfaite évitant tout contact avec l'air ambiant ;
- Simplicité dans la conception de façon à réduire au minimum le nombre des manipulations.

3°) - Matériaux employés

a - Dispositif de prélèvement de HF (figure 10)

La bouteille d'acide (A) est entourée d'un cordon chauffant et calorifugée par un matelas de laine de verre. Le prélèvement de HF se fait par condensation de la vapeur dans une burette (B) translucide, taillée dans un barreau de Kel-F. Le volume utilisable est d'environ 100 cm^3. La burette est reliée à la bouteille par un tube de cuivre et peut être isolée de celle-ci par une vanne (R_3) en monel. Une

Dispositif de prélèvement



A : tube HF

B : burette Kel-F

- Figure 10 -

deuxième vanne en monel (R_2) permet de faire le vide dans l'ensemble du dispositif. La burette est fermée vers le bas par une microvanne (R_1) également en monel, prolongée par un filetage et une aiguille. Un réceptacle destiné à recevoir de l'air liquide afin de faciliter la migration de l'acide, est fixé au corps de la burette. En effet, malgré la forte tension de vapeur de l'acide (point d'ébullition : 19,5°C), il est préférable de chauffer la bouteille vers 50°C, de refroidir la burette et d'opérer sous vide pour réaliser un prélèvement rapide. Le vide permet également d'éliminer toute trace d'eau dans les canalisations.

Tous les récipients de Kel-F destinés aux mesures d'analyse thermique ou de solubilités peuvent s'adapter au filetage inférieur de la burette. L'aiguille vient percer un disque souple en isoversinic et laisse écouler la quantité voulue de HF.

b - Analyse thermique

L'ensemble du diagramme des équilibres liquide-solide du système HF-TlF se situe dans un domaine de température allant de -100 à +330°C. Un dispositif à flux thermique constant, mis au point par COHEN-ADAD (16) représenté sur les figures 11, 12, 13 et 14 a permis de faire l'étude, jusqu'à 180°C (limite d'utilisation de Kel-F) et les résultats obtenus ont couvert la quasi-totalité du diagramme.

α - Principe d'un dispositif à flux thermique constant

Il consiste en l'asservissement de la température d'un four de chauffage B à celle de l'échantillon A, de telle façon que la différence $\Delta T_1 = T_B - T_A$ reste constante. Comme nous effectuons des mesures d'analyse thermique à l'échauffement (voir paragraphe A), ΔT_1 doit être positive.

Pour travailler dans des conditions adiabatiques vis-à-vis du milieu extérieur, on dispose d'un four C dont on règle la température de façon que ΔT_2 entre B et C soit aussi voisine que possible de zéro.

Ainsi, le flux thermique dQ/dT ou chaleur reçue par l'échantillon par unité de temps est proportionnelle à ΔT_1. Si aucun phénomène ne se produit au sein de l'échantillon, la température varie linéairement en fonction du temps.

Les avantages d'un tel dispositif sur les appareils classiques d'analyse thermique sont les suivants :

- un changement de la capacité calorifique du système se traduit par une modification de la pente de la courbe température-temps (figure 11a) au lieu d'un petit décrochement sur celle-ci (figure 11b).

- lorsque la variance du système devient nulle (eutexie, péritexie, fusion congruente dans un binaire, on observe un palier de température dont la durée est proportionnelle à l'enthalpie de changement de phase (figure 11c), ce qui n'est pas le cas dans un appareil classique (figure 11d).

La méthode d'analyse thermique à flux calorifique constant permet d'utiliser des vitesses de chauffage assez faibles (2 à 3 degrés/h), ce qui lui confère un pouvoir séparateur plus élevé.

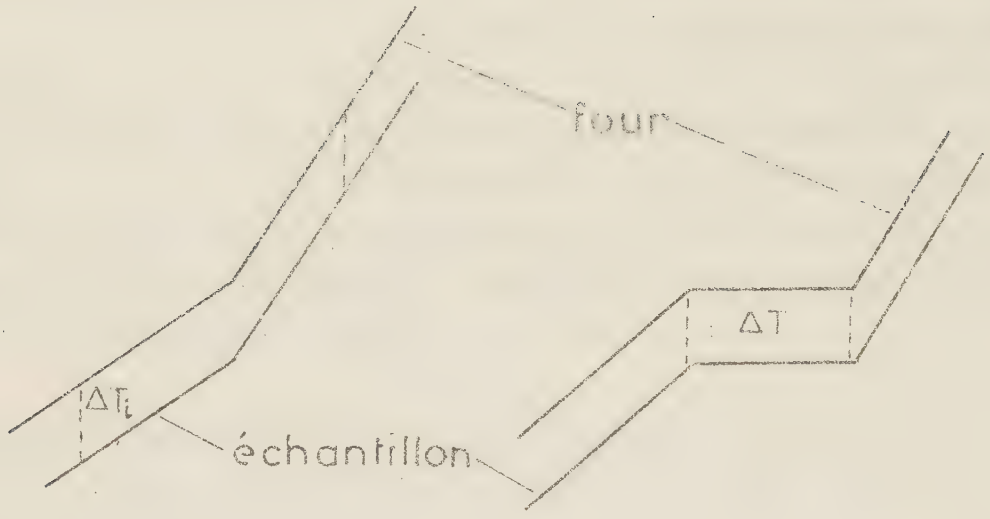
B - Description et fonctionnement

L'appareil a déjà été décrit (15).

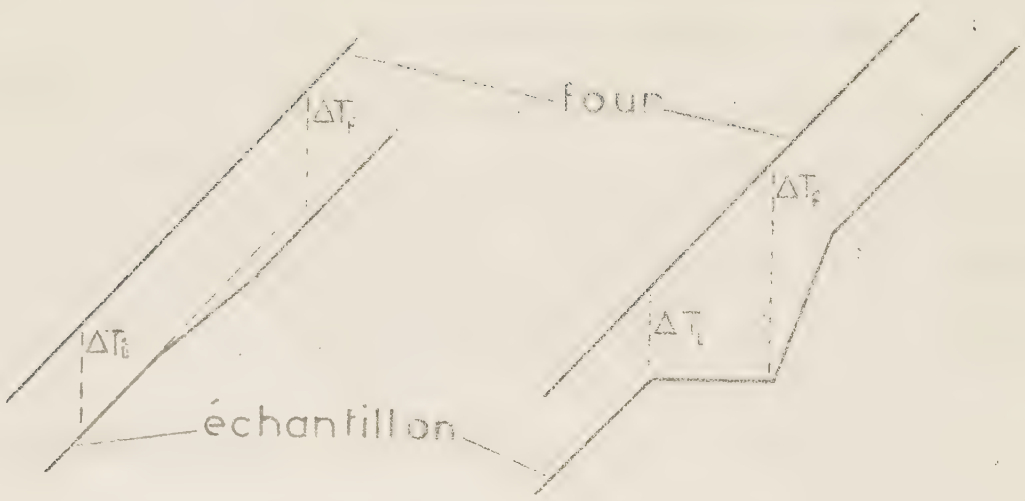
* le four et les systèmes de régulation (figure 12)

- Entre A et B, on maintient une différence de température ΔT_1, au moyen d'un thermocouple différentiel chromel-alumel D qui agit par l'intermédiaire d'un régulateur de température TACUSSEL RTP 3 sur le chauffage du four B. Ce dernier doit avoir une très faible inertie pour que sa température suive instantanément celle de l'échantillon. Il doit :

  . être construit dans un métal très conducteur (ici cylindre de laiton)
  . avoir une faible capacité calorifique, donc une faible masse,
  . être traversé par une faible intensité de courant (intensité maximum I = 0,3 A).



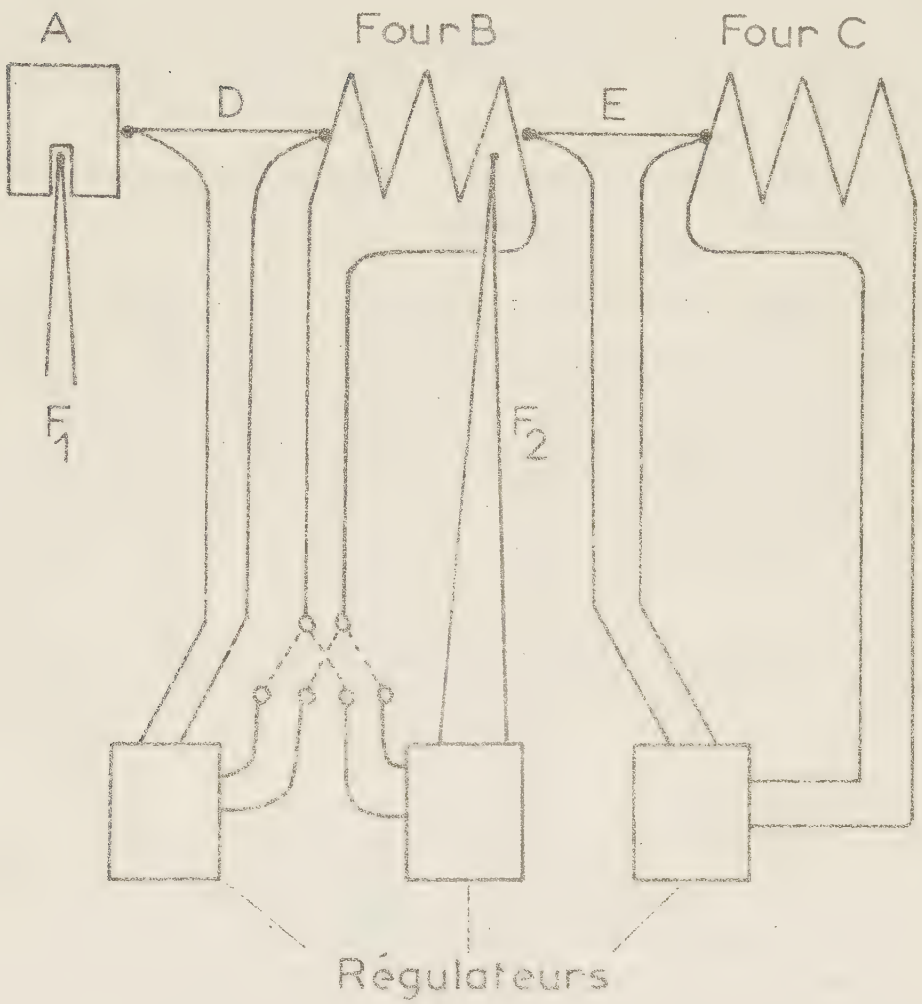
(a) (c)



(b) (d)

- Figure 11 -

Système de régulation



- Figure 12 -

- Un autre couple différentiel E, associé à un régulateur permet de maintenir à la même température les deux fours B et C. Ce dernier est un cylindre de laiton. Six éléments chauffants sont disposés de façon symétrique sur les génératrices du cylindre. L'intensité peut atteindre 1A.

Le thermocouple F_1 (chromel-alumel), branché sur un enregistreur BD5, KIPP & ZONEN, permet d'enregistrer la courbe température-temps. Un potentiomètre AOIP P12, alimenté par une tension stabilisée, fonctionne en décaleur d'origine, les sensibilités les plus utilisées étant de 0,2 et 0,5 mv pour toute l'échelle.

Le thermocouple F_2 permet, grâce à uninverseur de faire fonctionner l'appareil en thermostat.

Nous avons pris soin d'étalonner les thermocouples en place dans des conditions identiques aux conditions expérimentales. Nous avons retenu le point de fusion de l'alcool méthylique RP à -97,8°C ; celui du toluène à -95,0°C ; du mercure tridistillé à -38,9°C ; de l'eau ; du gallium 99,999 % à +21,8°C ; ainsi que la transformation du nitrate de potassium à +127,7°C.

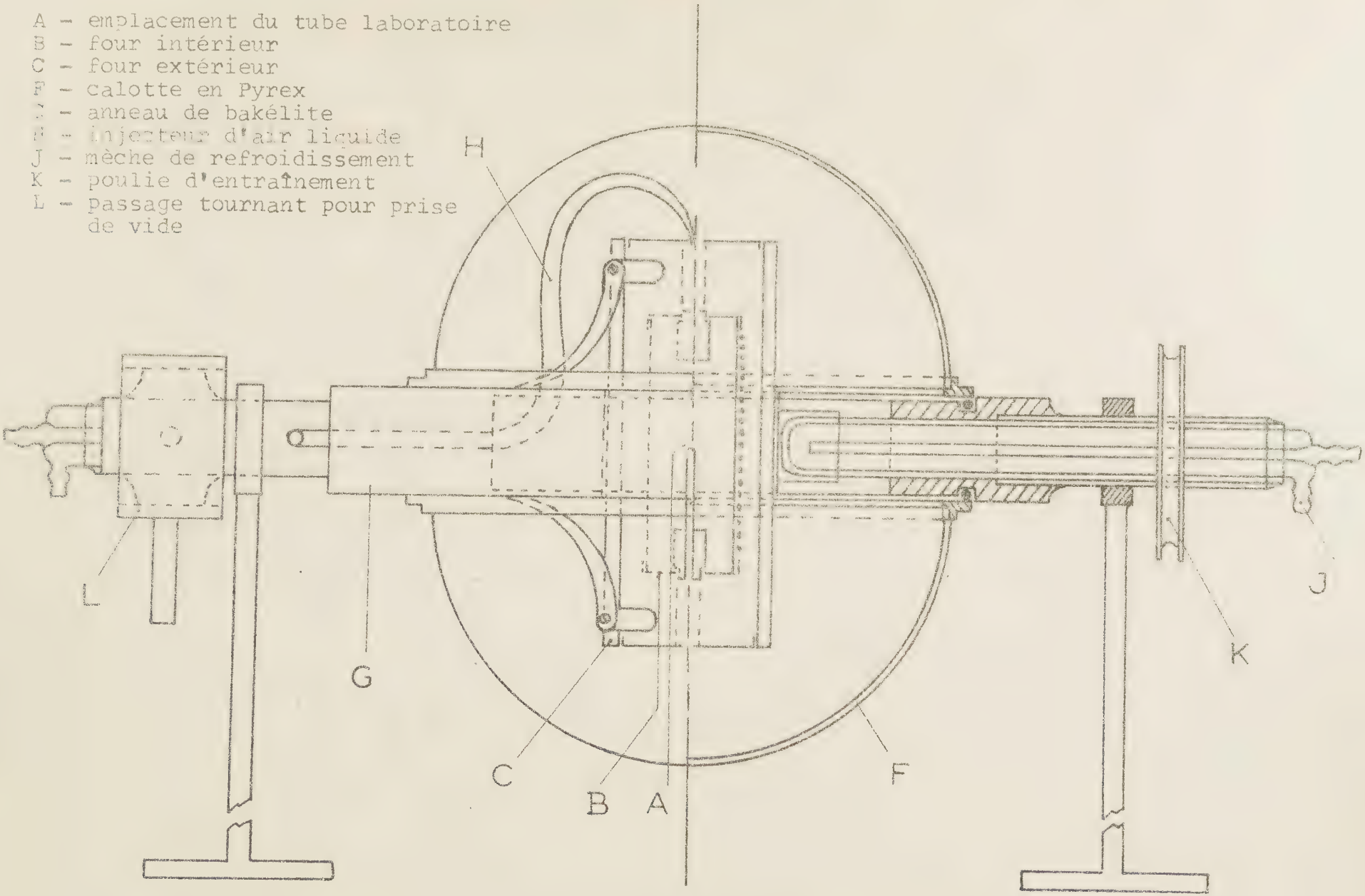
La précision obtenue sur un même mélange passé plusieurs fois est meilleure que 0,2°C avec les sensibilités adoptées.

* Les accessoires

L'ensemble des fours B et C est fixé au centre d'une enceinte fermée (figures 13 et 14) qui peut pivoter autour d'un axe horizontal, assurant ainsi une agitation efficace des mélanges pendant toute la durée de la mesure d'analyse thermique.

L'agitation est alternative et le cycle est réglé à 3 secondes environ. Elle est commandée par un basculeur à mercure actionné par deux doigts de commande. Le moteur est asynchrone à 2 sens.

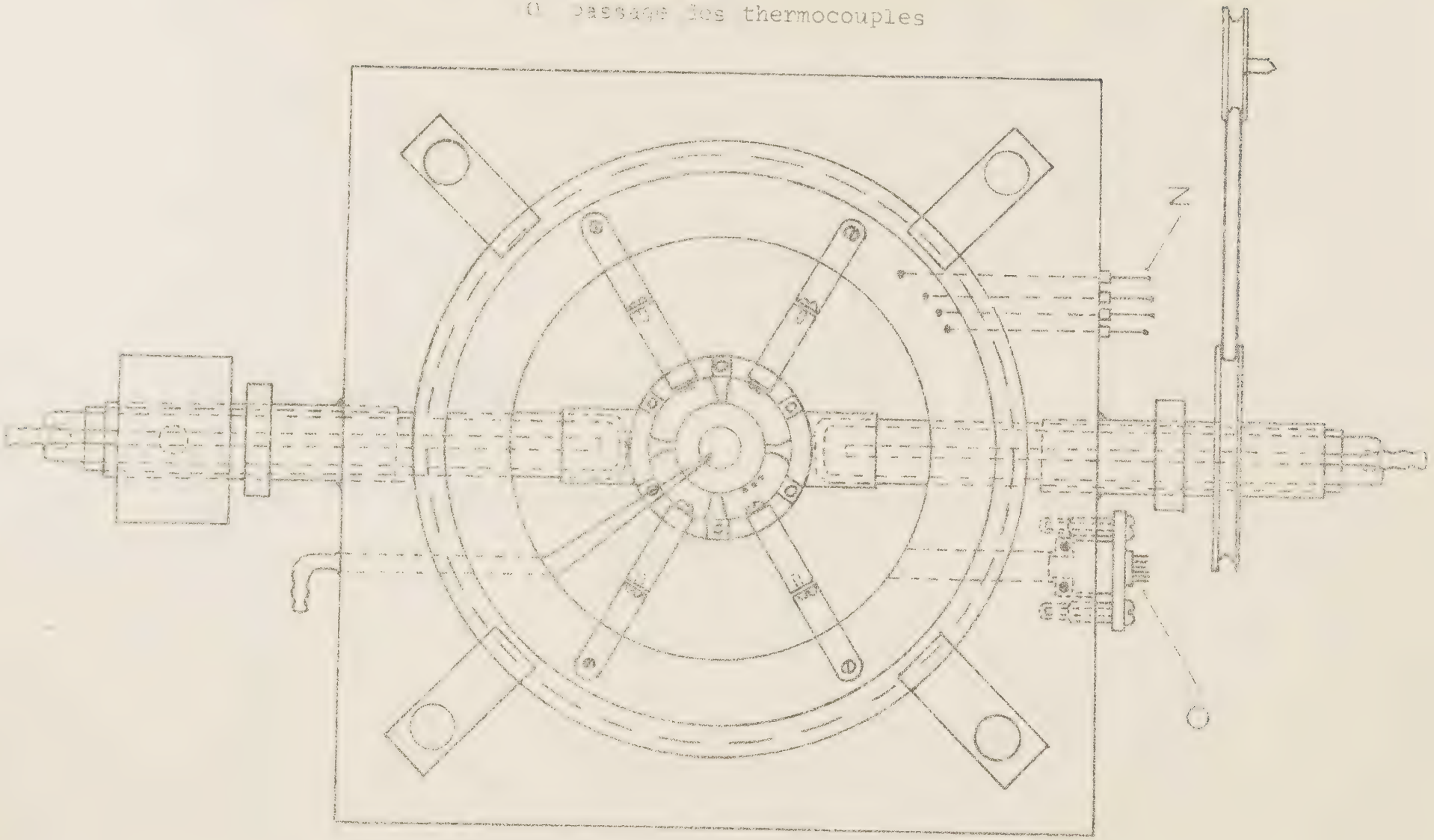
A - emplacement du tube laboratoire
B - four intérieur
C - four extérieur
F - calotte en Pyrex
[illegible] - anneau de bakélite
H - injecteur d'air liquide
J - mèche de refroidissement
K - poulie d'entraînement
L - passage tournant pour prise de vide



- Figure 13 -

T passage des fils d'alimentation des fours

O passage des thermocouples



- Figure 14 -

* Fonctionnement

Le tube laboratoire est placé dans son logement et le mélange est homogénéisé à chaud.

Pour abaisser la température au-dessous de l'ambiant, on envoie de l'air liquide simultanément au coeur de l'appareil à travers l'injecteur et dans les mèches latérales. Dès que la température de dernière cristallisation a été atteinte, on arrête l'introduction d'air liquide au niveau de l'échantillon et on met en route le système des régulateurs.

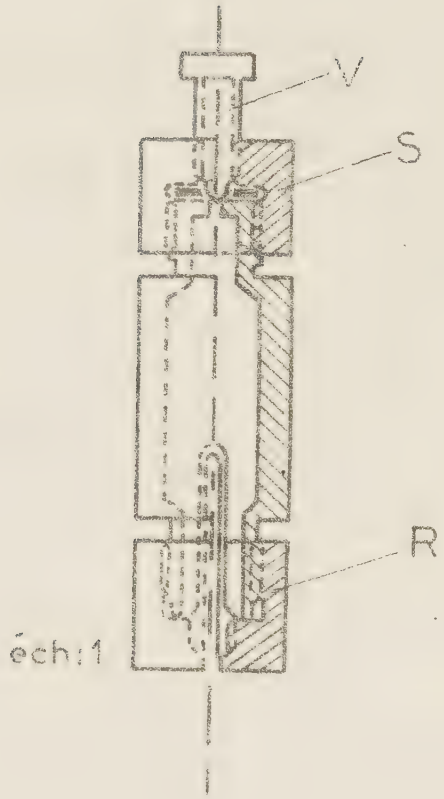
L'arrivée d'air liquide par les mèches latérales n'est interrompue que lorsque le four C intervient dans la régulation de chauffage. A ce moment, une cellule photosensible actionne un relais. La décompression de la réserve d'air se fait par l'intermédiaire d'une électrovanne.

Au-dessus de l'ambiant, seule est maintenue la régulation de chauffage.

Outre les avantages cités plus haut (paragraphe α), ce dispositif permet par sa grande sensibilité de mettre en évidence de très faibles accidents thermiques (ce qui était le cas pour la plupart des mélanges réalisés avec l'acide fluorhydrique et le fluorure de thallium I) et de séparer, sans ambiguïté, des phénomènes correspondant à des températures très voisines.

* le tube laboratoire (figure 15)

Le corps est en Kel-F. Une extrémité R porte une large ouverture permettant le remplissage en sel. On la ferme par un couvercle muni d'un doigt de gant en acier inoxydable. L'étanchéité est assurée par simple serrage. L'autre extrémité comporte une petite ouverture qui laisse passer l'aiguille de la burette servant au remplissage en HF. Elle est fermée par un disque en isoversinic maintenu par un bouchon S. Celui-ci est fileté en son centre ce qui permet de fixer la bombe à la burette. Dès qu'on retire l'aiguille,



Bombe d'analyse thermique

- Figure 15 -

l'orifice du disque de caoutchouc se referme. L'étanchéité définitive est assurée par une vis pointeau V.

c - Solubilité

Le tube laboratoire est représenté sur la figure 16. Réalisé en Kel-F, il est construit sur le même principe que le dispositif d'analyse thermique. Il diffère de ce dernier par un volume intérieur plus grand et par la présence latérale d'un fritté de monel permettant de recueillir la solution saturée dans une capsule vissée au corps de la bombe.

L'agitation du mélange est assurée par une bille de monel dont le mouvement est entretenu par un vibreur placé au contact du tube laboratoire.

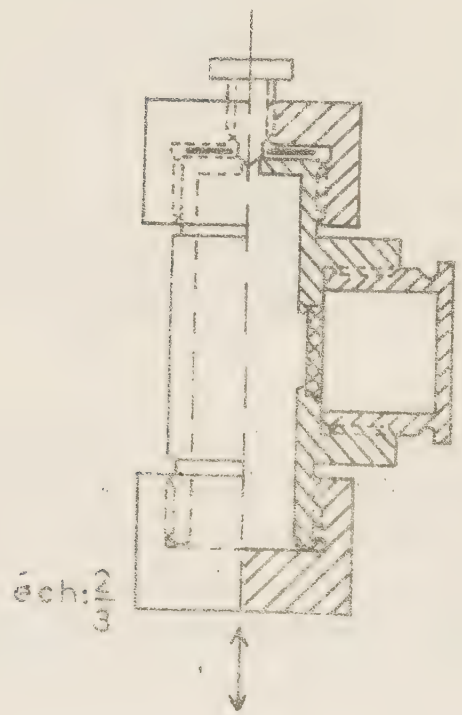
* Entre +20 et -80°C, les mesures de solubilité ont été effectuées dans une jaquette thermostatique métallique alimentée en fluide froid (alcool méthylique) par un thermostat à circulation "AIR LIQUIDE".

* Au-dessus de l'ambiant, le thermostat proprement dit est constitué d'un vase Dewar contenant de l'eau. La régulation se fait à l'aide d'un thermomètre à contact qui commande l'alimentation d'une mèche chauffante par l'intermédiaire d'un relais. Une circulation du liquide thermostatique est assurée entre le thermostat et une jaquette convenablement calorifugée à l'intérieur de laquelle est disposé le tube laboratoire.

Dans les deux cas, la température est constante à 0,1°C près.

Le mélange est homogénéisé à température convenable. Puis le tube est trempé dans l'air liquide pour amorcer la cristallisation. A ce moment, la vis pointeau est emplacée par une seringue dont le piston se trouve en position haute et le tout est placé verticalement dans la jaquette.

Bombe de solubilité



- Figure 16 -

Une fois l'équilibre atteint, on fait pivoter le dispositif pour le placer horizontalement, la capsule dirigée vers le bas ; et, à la faveur d'une surpression créée à l'intérieur de la bombe, la solution saturée peut traverser le disque poreux.

La capsule est ensuite ouverte dans un courant d'azote sec et son contenu est versé dans un récipient de polyéthylène contenant de l'eau et préalablement taré. Puis, très rapidement, on ouvre la bombe proprement dite pour récupérer le reste selon une manipulation identique à la précédente.

C H A P I T R E II

PRODUITS UTILISES - DOSAGES

A - PRODUITS

1°) - SELS DE THALLIUM

Tous les sels étudiés ont été synthétisés en suivant une méthode mise au point au laboratoire (17). En présence d'eau oxygénée, les solutions d'acides, mêmes faibles comme HCH_3CO_2 ou à anhydride volatil comme CO_2 attaquent le thallium métallique pour donner des sels thalleux.

Le métal est un thallium très pur titrant 99,999 %. L'eau oxygénée est un produit pour "usages scientifiques" à 110 volumes PROLABO.

Tl_2CO_3

Dans un ballon maintenu à 70°C parvient un courant de CO_2 ("N 45" 99,995 % AIR LIQUIDE) barbottant dans de l'eau distillée recouvrant le métal, tandis que H_2O_2 tombe goutte à goutte d'une ampoule à brome. Tl_2CO_3 sature vite la solution et apparaît sous forme d'aiguilles de 5 à 6 mm de long, translucides. En prenant soin de maintenir un débit de CO_2 suffisamment important devant celui de H_2O_2, on évite l'apparition d'un précipité brun de composés péroxydés qui perturbe la réaction.

Après attaque du métal, on porte le ballon à l'ébullition pour détruire le bicarbonate éventuellement formé.

Le produit filtré est séché à 110°C dans un courant d'azote.

$TlNO_3$

Le nitrate thalleux est préparé directement par action d'acide nitrique très pur du commerce sur du thallium. Il est purifié par recristallisation dans l'eau, opération rendue facile par la

grande différence de solubilité à chaud et à froid du produit. Le séchage du sel est conduit prudemment (basse température, basse pression, absence d'oxygène).

$TlHCO_2$ et $TlCH_3CO_2$

Nous avons utilisé l'acide formique "pour usages scientifiques" ou l'acide acétique RP PROLABO. Le métal est utilisé sous forme massive et H_2O_2 ajoutée en dernier. La réaction est très vive et s'accompagne d'un important échauffement. Après attaque du métal, la solution est évaporée à sec sous courant d'azote pour éliminer l'acide et H_2O_2. Pour cela, la température est maintenue pendant plusieurs jours à quelques degrés au-dessus de la fusion du sel.

On recueille des aiguilles translucides et incolores.

TlF

Nous avons procédé comme précédemment. L'acide est une solution aqueuse à 40 % de HF couvrant le métal dans un récipient en téflon. H_2O_2 est ajoutée par fractions de quelques ml. La réaction est vive. Il faut avoir un excès de HF aussi faible que possible et évaporer vers 100°C sous vide.

Le produit obtenu est transparent et difficile à pulvériser.

TlH_2PO_4

Le métal est recouvert d'acide phosphorique RP PROLABO. L'eau oxygénée tombe par fractions de quelques ml. Le sel obtenu est recristallisé 2 ou 3 fois puis séché sous vide à 120°C pendant une semaine. L'évaporation, lente à la température ambiante d'une solution de ce dernier, produit des aiguilles très fines monocristallines (de 5 à 6 mm de long. diamètre 1/10 mm), translucides et incolores.

2°) - ACIDE FLUORHYDRIQUE

La bouteille d'acide fluorhydrique employée contient de l'acide anhydre "haute pureté" titrant 99,9 % de la Société UGINE-KUHLMANN. Après la distillation, effectuée selon la méthode décrite plus haut, l'acide anhydre apparaît comme un liquide incolore. Le point de fusion mesuré se situe à -83,7°C, température voisine de celle donnée par la bibliographie (18), soit -83,4°C ; l'abaissement de température correspondrait, d'après le diagramme HF-H_2O établi par CADY et HILDEBRAND (65)(figure 36), à une concentration de l'ordre de 0,1 % en eau environ, en admettant que l'eau représente l'impureté.

B - DOSAGES

* Nous avons pu doser chacun des sels de thallium en solution par une méthode potentiométrique. L'électrode indicatrice est une lame de Pt polie, l'électrode de référence, une électrode au calomel ; l'agent titrant est une solution de bromate de potassium en milieu HCl 3N (19).

$$3Tl^{+} + BrO_3^{-} + 6H^{+} \rightarrow 3Tl^{+++} + Br^{-} + 3H_2O$$

Le saut de potentiel a lieu vers 760 mv (saut très brusque de 630 à 840 mv) pour 0,2 ml de solution titrante 0,100 N). Au point équivalent, l'excès de BrO_3^{-} donne la réaction :

$$BrO_3^{-} + Br^{-} + 6H^{+} \rightarrow Br_2 + 3H_2O$$

Ce dosage donne des résultats à mieux que 0,1 % près en poids.

* La teneur en thallium de certaines phases intéressantes a été contrôlée par spectrophotométrie d'absorption atomique.

L'appareil comprend :

- une source d'émission de radiations constituée par une lampe remplie de néon ou d'argon à basse pression et dont la cathode creuse est faite de l'élément que l'on veut analyser ;
- un brûleur qui permet la dissociation de l'élément par combustion de l'échantillon dans une flamme ;
- un monochromateur permettant d'isoler une raie d'absorption ;
- un photo détecteur.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre PERKIN-ELMER, modèle 303. Une courbe d'étalonnage a été effectuée en utilisant du nitrate de thallium. Les résultats sont obtenus à mieux que 0,05 % près.

Le dosage de l'acide fluorhydrique s'effectue à l'aide d'une solution titrée de soude en présence de phénolphtaléine.

Les systèmes binaires utilisant l'eau comme solvant et les systèmes binaires et ternaires faisant intervenir l'acide fluorhydrique seront décrits dans deux chapitres distincts.

Dans tous les cas, les concentrations en sel seront désignées en pourcentages pondéraux.

C H A P I T R E III

LES SYSTEMES BINAIRES

$H_2O-Tl_2CO_3$
$H_2O-TlNO_3$
$H_2O-TlCH_3CO_2$
$H_2O-TlHCO_2$
$H_2O-TlH_2PO_4$
H_2O-TlF

LE SYSTEME BINAIRE H_2O-Tl_2CO_3

C'est à LAMY (20) et à CROOKES (21)(22) qu'on peut attribuer les premières mesures sur le carbonate de thallium anhydre. Quelques années plus tard, CARNELLEY (23) détermine le point de fusion du sel, puis VORLANDER, HOLLATZ et FISCHER (24) mettent en évidence un point de transition polymorphique à 228°C.

Le binaire H_2O-Tl_2CO_3 n'a jamais fait l'objet d'une étude systématique avant notre travail. Seules existaient quelques mesures de la solubilité du carbonate faites par LAMY (20) et CROOKES (21)(25)(26) au-dessous de 100°C.

RESULTATS

Les toutes premières mesures ont été effectuées sur un produit commercial recristallisé plusieurs fois dans l'eau. La détection d'une petite quantité d'impuretés dans ce dernier, non séparable par recristallisation, a conduit à la synthèse d'un sel très pur, selon la méthode décrite plus haut (17).

a) - Tl_2CO_3 anhydre

Les mesures d'analyse thermique effectuées initialement sur le carbonate de thallium commercial recristallisé, ont fourni trois accidents sur les courbes :

- le premier vers 200°C est mal défini en température,
- le deuxième, à 228°C, correspond à un effet thermique très variable selon les échantillons,
- le dernier, à 260°C, traduit la fusion du sel.

Une étude radiocristallographique à la température ordinaire montre que le spectre présente trois raies non indexables et d'intensité variable suivant les échantillons. Pensant pouvoir

expliquer ces anomalies par la présence d'impuretés, nous avons fait des mesures de contrôle sur un carbonate très pur synthétisé au laboratoire.

1 - Les courbes d'analyse thermique de ce produit présentent deux accidents constants en température : l'un à 200°C, l'autre à la fusion. L'effet thermique observé précédemment à 228°C et attribué par VORLANDER, HOLLATZ et FISCHER (24) à une transformation allotropique du carbonate de thallium, a disparu.

* L'étude du spectre de DEBYE-SCHERRER (27) de part et d'autre du palier à 200°C, montre que cet accident thermique correspond à la transition entre deux variétés allotropiques.

* L'accident le plus élevé n'est pas simple : par analyse thermique directe au refroidissement, on observe un palier à 264°C suivi d'une recalescence et d'une amorce de palier à température très voisine de 264°C (figure 17a).

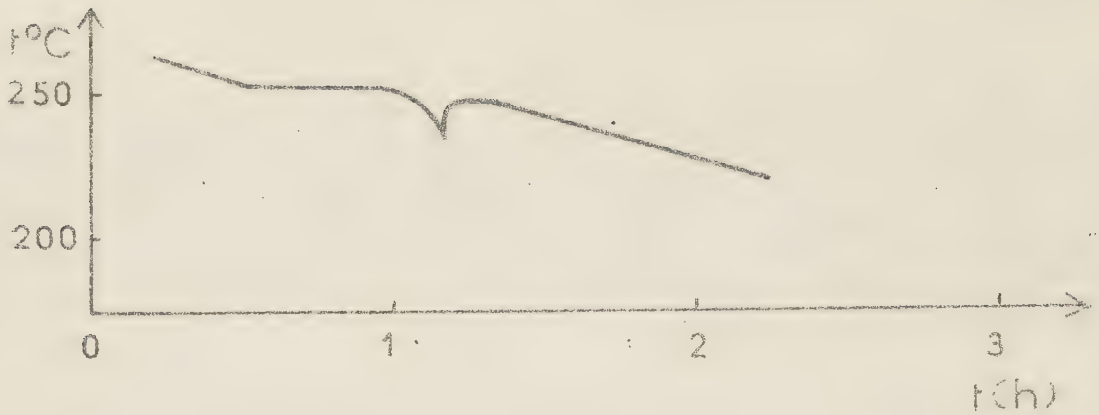
Afin de préciser ce phénomène, nous avons construit un dispositif d'analyse thermique différentielle où une grande sensibilité de détection appliquée à une masse importante de produit (30 g) a permis au réchauffement de l'échantillon de séparer deux pics très voisins (figure 17b).

Le carbonate thalleux se manifeste donc sous trois variétés allotropiques :

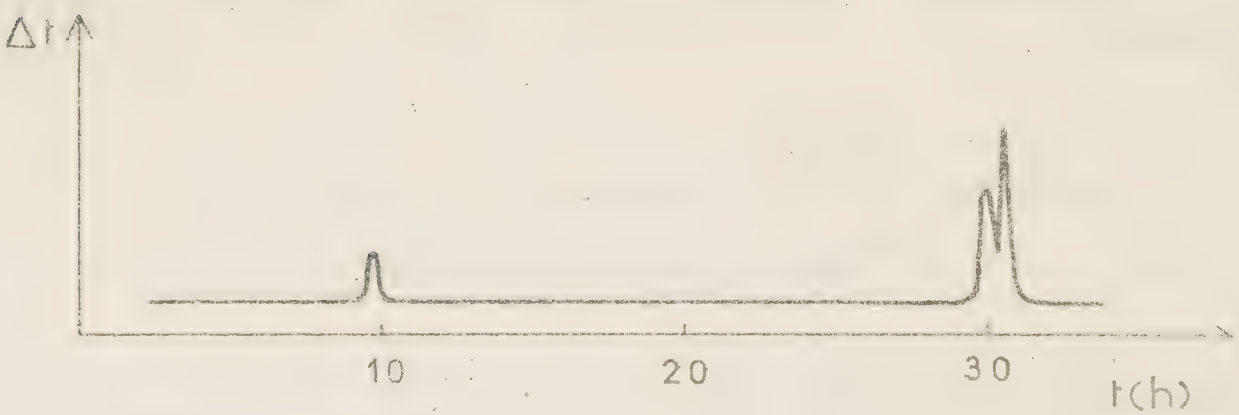
γ stable à la température ordinaire,
β stable entre 200 et 263°C
α entre 263°C et la fusion.

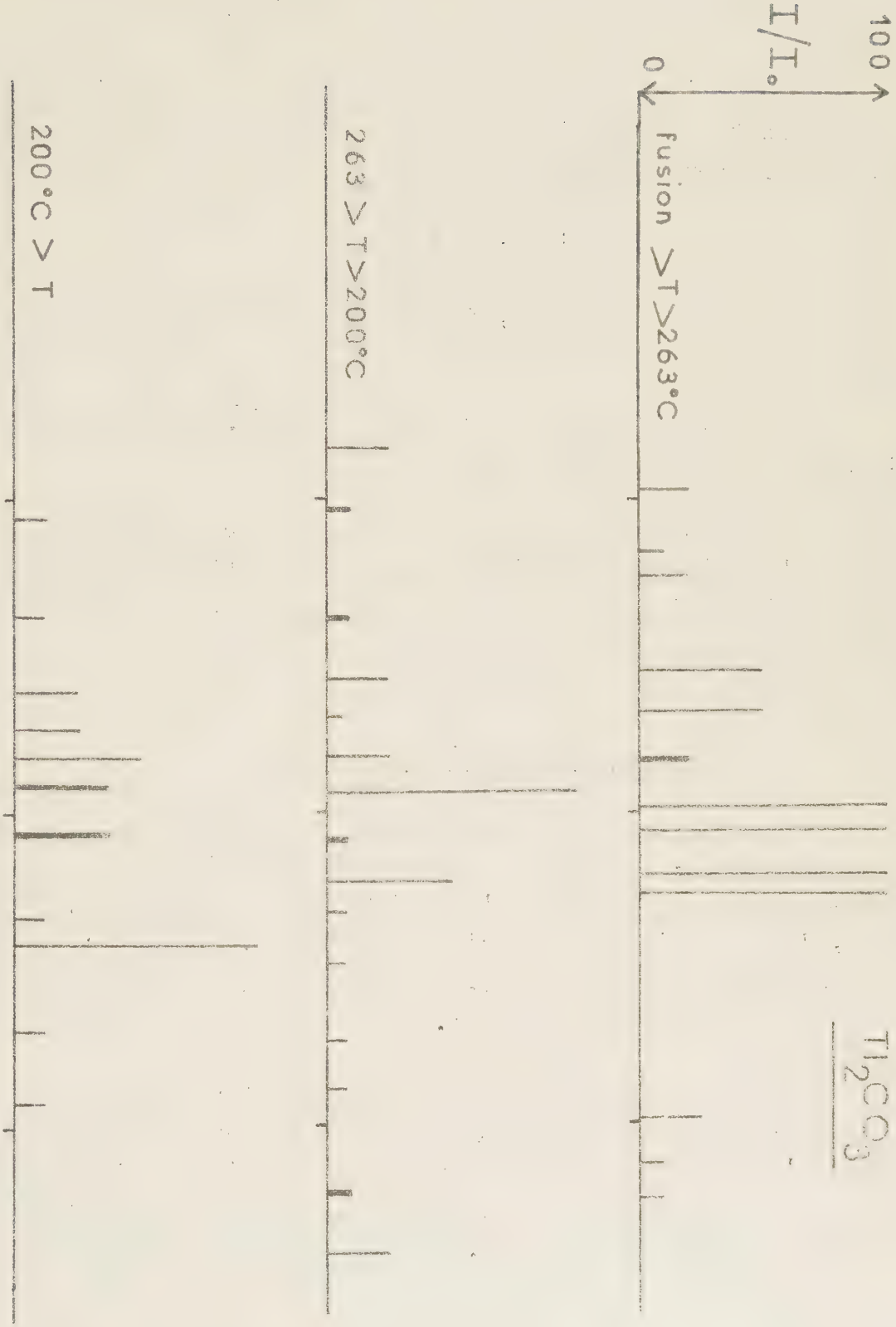
Le corps pur fond au voisinage de 264°C.

La figure 18 donne un schéma des intensités et des positions des raies de 3 radiogrammes obtenus avec un même échantillon. Chacun a été établi à une température convenablement choisie.


t°C
250
200
0
1
2
3
t(h)

t°C
250


Δt
10
20
30
t(h)



- Figure -

2 - Une étude radiocristallographique plus détaillée a été faite sur la phase γ basse température (28). Pour limiter l'absorption des Rayons X, cette étude a porté sur des aiguilles très fines (diamètre 1/10 de millimètre) isolées en tubes capillaires et obtenues à partir de très faibles quantités de solution.

Les diagrammes de cristal tournant et de WEISSENBERG confirment la symétrie monoclinique. Il y a quatre molécules par maille dont les paramètres sont les suivants :

a : 7,52 Å
b : 5,39 Å
c : 10,59 Å
β : 95°

Le groupe spatial est $P2_1$ ou $P2_1/m$. La densité mesurée est 7,24 et la densité calculée : 7,27.

Plus complète que celle obtenue par MITCHELL (29) sur un produit d'origine indéterminée, notre indexation diffère aussi par certaines intensités. Par contre, le radiogramme de poudre est différent de celui de la fiche A.S.T.M.

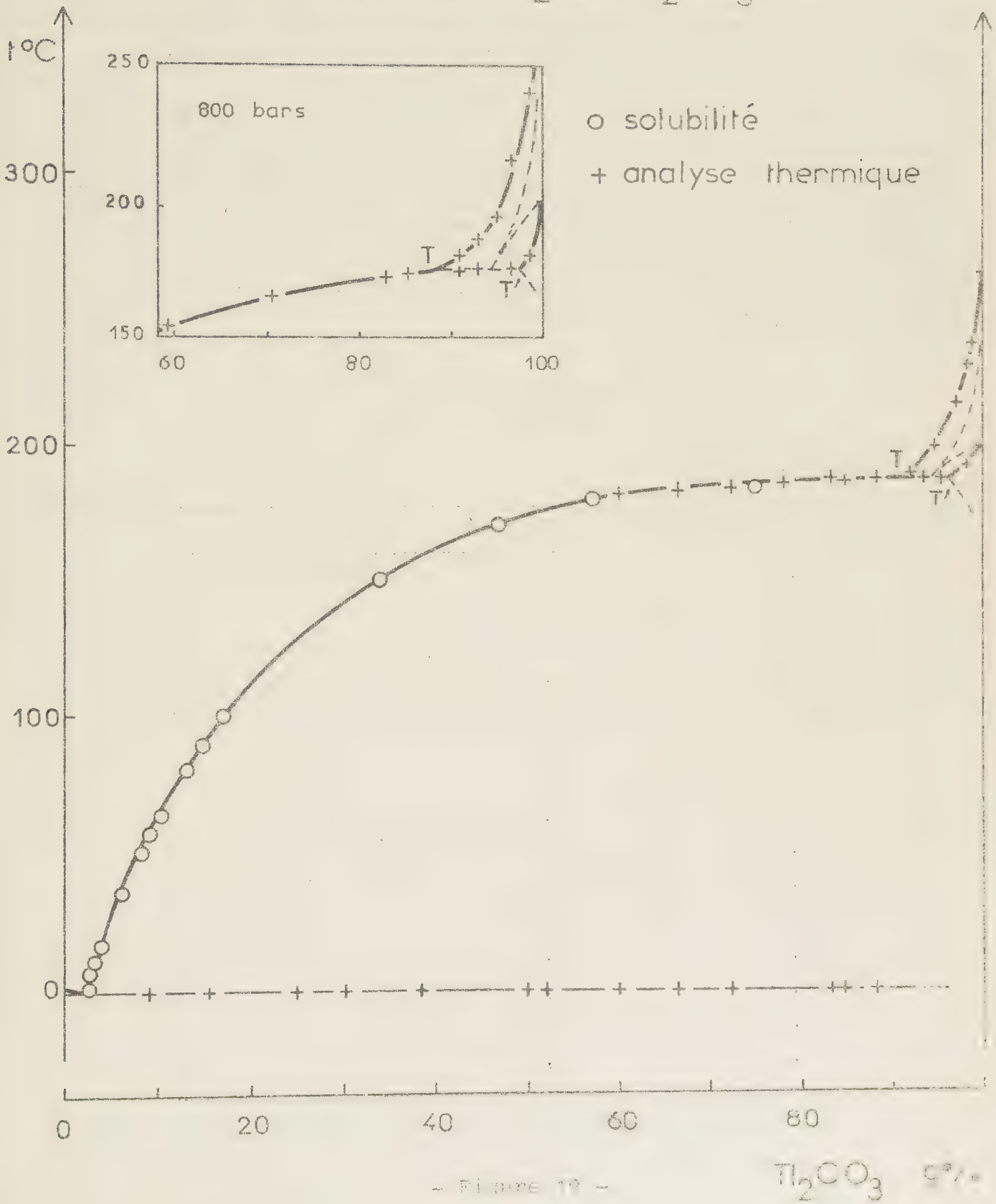
b) - Le système binaire H_2O-Tl_2CO_3

Le diagramme des équilibres liquide-solide est représenté sur la figure 19. Malgré une étude attentive des régions les plus concentrées, aucun hydrate n'a pu être mis en évidence. La solubilité du sel, d'abord faible au voisinage de l'eutectique, s'accroît fortement aux températures élevées. Les principales valeurs numériques sont groupées dans le tableau I.

Afin de connaître avec précision les coordonnées du point eutectique, nous avons fait appel à la méthode de HERING (30) : on réalise l'équilibre eutectique dans une enceinte adiabatique. Puis on mesure la composition et la température de la solution en équilibre avec la glace et le sel. On trouve :

E (- 0,15°C
  (2,53 % Tl_2CO_3

système $H_2O - Tl_2CO_3$



- Figure 1 -

La transition à 220°C du sel anhydre se manifeste dans le diagramme par un palier d'invariance à 187,0°C. Cet écart important entre la température du palier et celle de la transition de Tl_2CO_3 montre qu'il existe une zone limitée de cristaux mixtes. La solution invariante T correspond à une composition proche de 91 % Tl_2CO_3 tandis que la solution solide T' titre environ 97 % Tl_2CO_3.

Afin d'améliorer la définition du palier de transition, nous avons été conduits à reprendre les mesures d'analyse thermique en évitant le détitrement des mélanges par élimination de la phase vapeur. Ainsi, sous la pression imposée de 800 bars, l'allure générale du diagramme est la même, mais le palier est beaucoup plus stable et mieux défini en température. De plus, celle-ci est abaissée à 175,0°C.

TABLEAU I

Système Tl_2CO_3-H_2O — Solubilités

Température °C	Tl_2CO_3 g %	Phase solide
0,0	2,6	solution solide
4,8	3,0	"
9,8	3,3	"
15,0	3,7	"
34,5	6,1	"
50,0	8,1	"
56,5	9,2	"
63,0	10,2	"
80,0	12,9	"
89,0	14,6	"
100,0	17,0	"
150,0	33,8	"
170,0	46,8	"
180,0	56,9	"
185,0	75,0	"

LE SYSTEME BINAIRE H_2O-$TlNO_3$

Le système binaire eau-nitrate de thallium a été assez peu étudié. On connait surtout les mesures de solubilités effectuées par BERKELEY (31) entre +0,65°C et la température d'ébullition de la solution saturée, soit 104,5°C. Le nitrate anhydre est mieux connu. Son trimorphisme est établi depuis longtemps (32). La température de fusion a fait l'objet des déterminations de plusieurs auteurs : RETGERS (205°C), VAN EYCK (intervalle 205-206,1°C), JAEGER (206°C) (33), BERGMAN (207,6°C)(32). Une étude radiocristallographique très complète a été effectuée par plusieurs auteurs (34)(35)(36)(37)(38). Il en résulte que $TlNO_3$, par suite de deux transformations allotropiques, cristalliserait dans le système orthorhombique à 25°C, hexagonal à 130°C et cubique au-dessus de 130°C.

RESULTATS

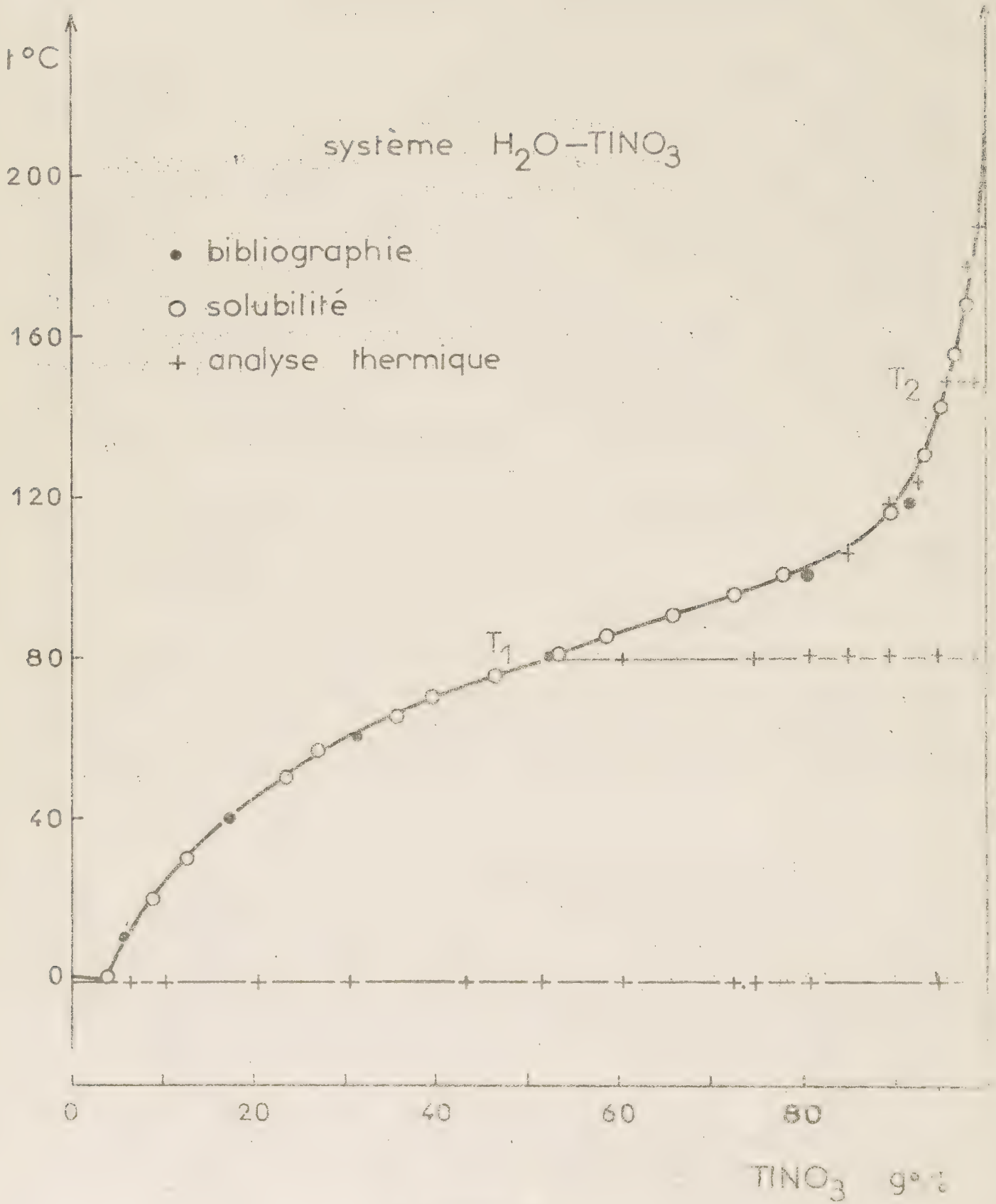
a) - $TlNO_3$ anhydre

Le point de fusion de $TlNO_3$ que nous avons mesuré à 208,0°C est plus haut que celui trouvé par JAEGER (33) et BERGMAN (32). Le nitrate de thallium existe bien sous trois formes allotropiques. Les points de transition se situent à 78,0°C et 146,0°C.

b) - Le système H_2O-$TlNO_3$

Une étude systématique du binaire a été entreprise. La figure 20 montre l'ensemble des résultats obtenus. Aucun hydrate ne s'est manifesté. Le palier eutectique barre presque tout le domaine des compositions. Les coordonnées du point eutectique déterminées selon la méthode de HERING (30) sont les suivantes : -0,55°C ; 3,65 % $TlNO_3$.

La solubilité du sel d'abord faible au voisinage de l'eutectique s'accroît fortement aux températures élevées. Deux


t°C
système $H_2O-TlNO_3$
• bibliographie
o solubilité
+ analyse thermique
200
160
120
80
40
0
T_1
T_2
0
20
40
60
80
$TlNO_3$ g°/₀

- Figure 20 -

paliers horizontaux à 79,5 et 147,0°C confirment l'existence des trois variétés allotropiques du nitrate de thallium. Ces températures sont supérieures de 1,5 et 1°C à celles trouvées sur le sel anhydre. Ceci permet d'envisager comme très probable l'existence d'une zone de cristaux mixtes au voisinage immédiat de celui-ci. Les deux paliers sont bien définis et très visibles sur les courbes d'analyse thermique au réchauffement, bien que l'accident à 79,5°C soit nettement moins important que celui à 147°C.

Les courbes de liquidus présentent une variation de pente insignifiante au passage par les points de transition correspondant à l'équilibre de la solution avec deux espèces allotropiques du nitrate. Ces points invariants ont pour coordonnées :

$$T_1 \begin{cases} 79,5°C \\ 52,8\ \%\ TlNO_3 \end{cases} \qquad T_2 \begin{cases} 147,0°C \\ 95,8\ \%\ TlNO_3 \end{cases}$$

Les résultats des mesures de solubilités et d'analyse thermique sont regroupés respectivement dans les tableaux II et III.

TABLEAU II

Système $TlNO_3$-H_2O — Solubilités

Température °C	$TlNO_3$ g %	Phase solide
- 0,3	1,7	H_2O
0,0	3,8	$TlNO_3$ γ
20,0	8,7	"
30,0	12,6	"
50,2	23,6	"
56,5	27,2	"
65,6	35,8	"
70,0	39,7	"
75,0	46,8	"
80,3	53,4	$TlNO_3$ β
85,0	58,9	"
90,0	66,2	"
95,0	72,8	"
100,0	77,9	"
110,0	87,4	"
115,0	89,5	"
120,0	91,3	"
128,8	93,2	"
135,0	94,4	"
140,8	95,0	"
150,0	96,5	$TlNO_3$ α
153,5	96,4	"
165,6	97,8	"

TABLEAU III

Système $TlNO_3$-H_2O ..... Analyse thermique

$TlNO_3$ g %	Eutectique °C	Transformations °C $\gamma \rightleftarrows \beta$	Transformations °C $\beta \rightleftarrows \alpha$	Fusion °C
6,5	- 0,55			
10,8	- 0,55			
20,4	- 0,55			
30,6	- 0,55			
43,4	- 0,55			
51,8	- 0,55			
60,5	- 0,55	79,5		
67,0	- 0,55	79,2		
71,0	- 0,55	80,0		
72,6	- 0,55			
75,0	- 0,55	79,8		
80,8	- 0,55	80,0		
84,8		80,0		105,0
86,2	- 0,55			
89,6		80,0		116,8
91,4		79,0		119,1
92,6		78,5		123,0
94,8	- 0,55	80,0		
96,0		79,0	147,0	
97,0		79,0	147,0	164,0
98,0		78,8	146,8	174,7
99,0		79,0	147,0	185,2
99,5			147,0	195,0
100,0		78,0	146,0	208,0

LE SYSTEME BINAIRE H_2O-$TlCH_3CO_2$

Aucune étude n'avait été faite sur le système binaire eau-acétate de thallium avant notre travail. De même, il n'existait aucune référence bibliographique concernant les données et propriétés cristallographiques du sel anhydre.

RESULTATS

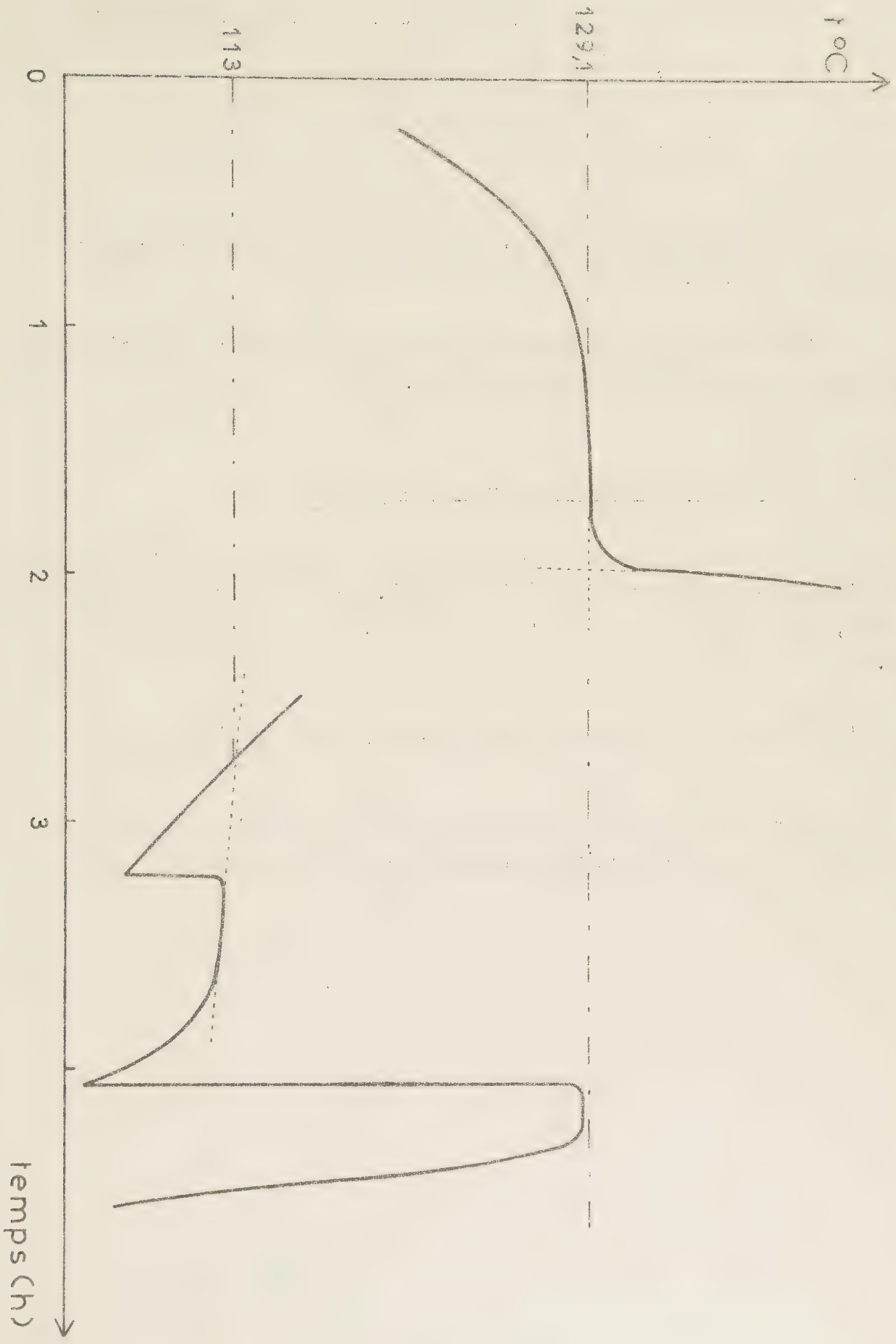
a) - $TlCH_3CO_2$ anhydre

Le produit que nous avons préparé se présente sous forme d'écailles translucides et incolores.

Le refroidissement du sel fondu s'effectue jusque vers 113°C sans qu'apparaissent les cristaux du solide. A 113,0°C, un palier traduit un équilibre métastable et correspond à l'apparition d'une variété allotropique du sel semblant présenter certaines caractéristiques optiques et mécaniques des cristaux liquides. L'ensemencement par des cristaux d'acétate provoque l'interruption immédiate du palier métastable et son remplacement par le palier stable à 129,1°C. En l'absence d'ensemencement, la cristallisation s'effectue spontanément à partir de l'espèce métastable vers 105°C et se traduit par une importante recalescence aboutissant au palier à 129,1°C (figure 21).

A l'aide d'une cristallisation isotherme très lente (plusieurs semaines) à partir d'une solution aqueuse légèrement acétique, nous avons pu obtenir des monocristaux satisfaisants pour l'étude aux Rayons X.

L'étude radiocristallographique (39) réalisée à partir de diagrammes de LAUE, de cristal tournant et de clichés de précession des plans réciproques (okl),(1kl),(2kl),(hol), conduit à la détermination du système monoclinique.



- Figure 21 -

Il y a 8 molécules par maille dont les paramètres sont :

a = 12,40 Å
b = 11,99 Å
c = 5,30 Å
β = 94°

Le groupe spatial est C2/c. La densité mesurée est 4,2 ; la densité calculée : 4,45.

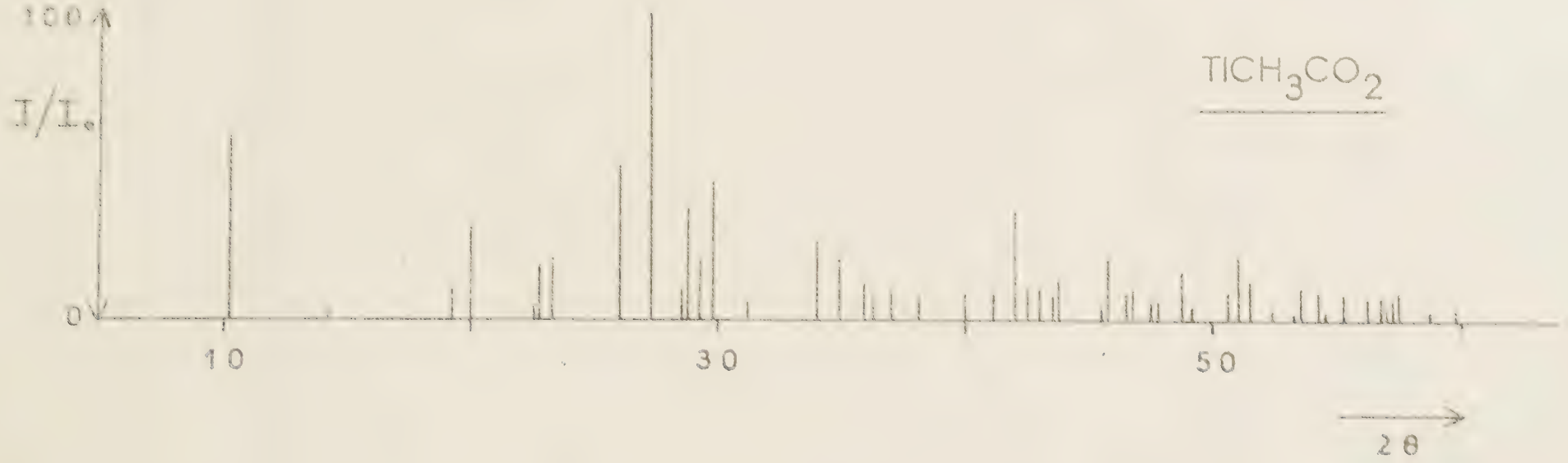
La figure 22 est un schéma des positions et des intensités des raies obtenues sur un spectre de poudre.

b) - Le système binaire H_2O-$TlCH_3CO_2$

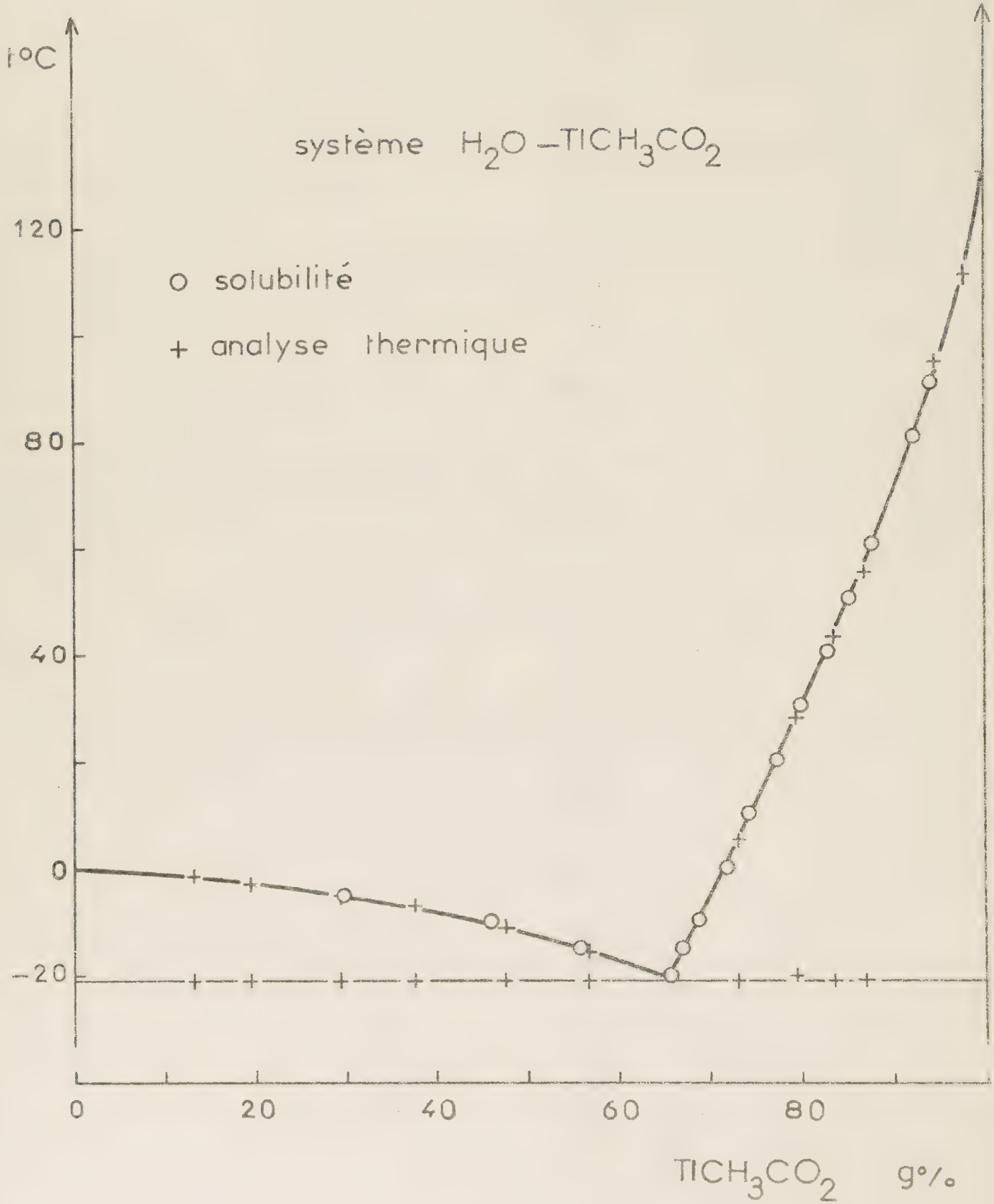
Nous avons tracé intégralement le diagramme des équilibres liquide-solide du système binaire (figure 23). C'est un système simple à eutectique, sans miscibilité à l'état solide. Aucun hydrate ne se manifeste.

L'eutectique a pour coordonnées : 65,2 % $TlCH_3CO_2$ et -20,9°C.

Les résultats des mesures de solubilités et d'analyse thermique sont groupés respectivement dans les tableaux IV et V.



- Figure 22 -


t°C
système $H_2O - TlCH_3CO_2$
120
o solubilité
+ analyse thermique
80
40
0
-20
0
20
40
60
80
$TlCH_3CO_2$ g°/o

- Figure 23 -

TABLEAU IV

Système $TlCH_3CO_2$-H_2O Solubilités

Température °C	$TlCH_3CO_2$ g %	Phase solide
- 5,0	29,7	H_2O
- 10,0	46,2	"
- 15,0	55,8	"
- 20,0	65,0	"
- 20,0	65,5	$TlCH_3CO_2$
- 15,0	67,2	"
- 10,0	68,7	"
0,0	71,9	"
11,0	74,7	"
20,0	77,4	"
30,0	80,0	"
40,0	82,9	"
50,0	85,3	"
60,0	87,9	"
70,0	90,2	"
80,0	92,3	"
90,0	94,1	"

TABLEAU V

Système $TlCH_3CO_2$-H_2O Analyse thermique

$TlCH_3CO_2$ g %	Eutectique °C	Fusion °C
13,1	- 20,9	- 1,8
19,3	- 20,9	- 2,7
29,4	- 20,9	- 4,9
35,9	- 20,9	- 6,7
37,6	- 20,9	- 7,0
47,4	- 20,9	- 11,0
56,8	- 20,9	- 15,5
59,8	- 21,5	- 17,0
71,4	- 20,9	0,9
72,3	- 20,9	2,0
73,3	- 20,9	5,4
74,1	- 20,9	7,2
75,2	- 20,9	12,0
78,3	- 20,0	23,1
79,5	- 20,0	27,8
83,7	- 21,0	43,0
87,0	- 20,9	55,0
88,8	- 21,0	63,4
92,1		80,0
94,6		94,0
97,9		110,5
100,0		129,1

LE SYSTEME BINAIRE H_2O-$TlHCO_2$

Avant d'entreprendre l'étude du système binaire eau-formiate de thallium, nous connaissions seulement l'existence d'un travail fragmentaire réalisé par TAFT et HORSLEY (40). Ces auteurs, en mesurant les points de congélation commençante des solutions, avaient déterminé les courbes de liquidus du système jusqu'à 60°C. Aucune donnée d'ordre cristallographique concernant le sel anhydre n'était connue.

RESULTATS

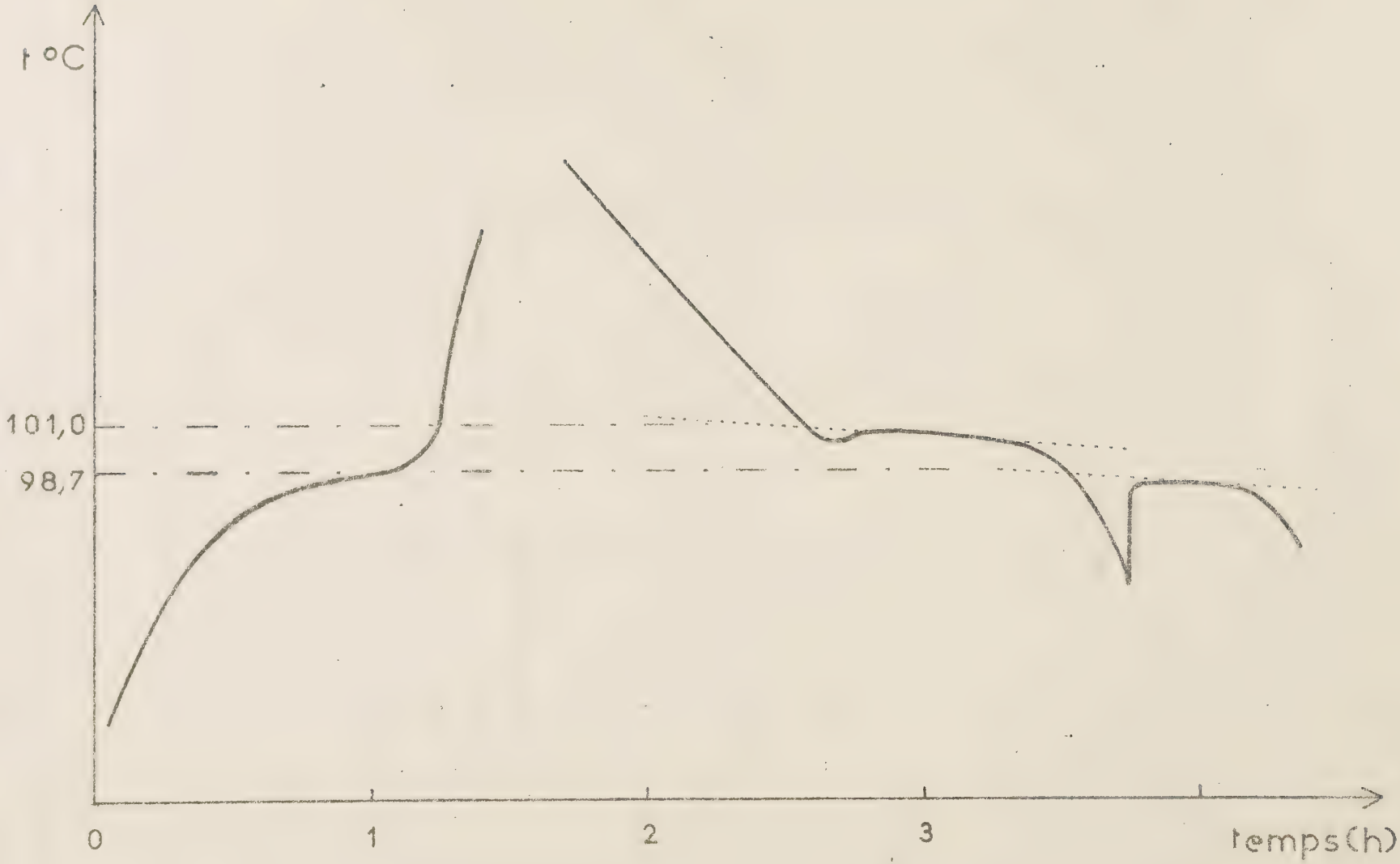
a) - $TlHCO_2$ anhydre

La température de fusion d'un produit étuvé pendant plusieurs jours sous vide élevé se situe à 101,0°C. A 98,7°C, une transformation allotropique se manifeste par un palier très important sur les courbes d'analyse thermique au refroidissement (figure 24).

Entre 98,7 et 101,0°C, se trouve le domaine de stabilité de la variété haute température du formiate. Cette variété semble présenter des caractères optiques et mécaniques proches de ceux des cristaux liquides. Il y a donc une grande analogie avec l'acétate à ceci près que, pour ce dernier, la phase correspondante ne semble pas posséder de domaine de stabilité et est métastable à toute température par rapport à la variété cristallisée à basse température. On a également une certaine analogie avec le carbonate thalleux.

Les cristaux de formiate préparés pour les Rayons X se présentent sous forme de longues aiguilles translucides et incolores.

L'étude radiocristallographique (41) par diagramme de LAUE en transmission a confirmé la symétrie orthorhombique. Les paramètres retenus par la méthode du cristal tournant ou oscillant sont les suivants :


t °C
101,0
98,7
0
1
2
3
temps(h)

$a = 6,73$ Å
$b = 5,94$ Å
$c = 7,82$ Å

Les clichés des plans réciproques (hol),(hko),(hk1),(hk2) et (hk3) réalisés par précession déterminent les groupes spatiaux Ima2, $I2_12_12_1$ et Imam. Mais les tests piézoélectriques étant négatifs, il en résulte une plus grande présomption pour les groupes spatiaux $I2_12_12_1$ et Imam.

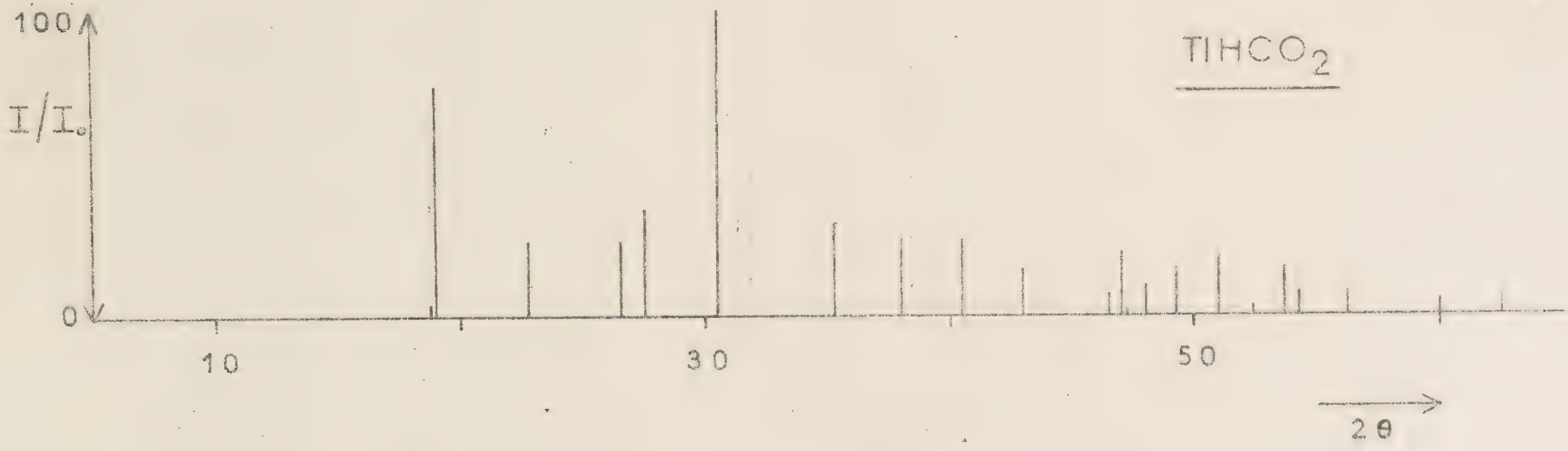
La densité mesurée étant 5,2, la maille élémentaire contient 4 molécules $TlH\,CO_2$ (densité calculée : 5,33).

Nous avons représenté, sur la figure 25, un schéma de la position et de l'intensité des raies obtenues avec un diagramme de poudres.

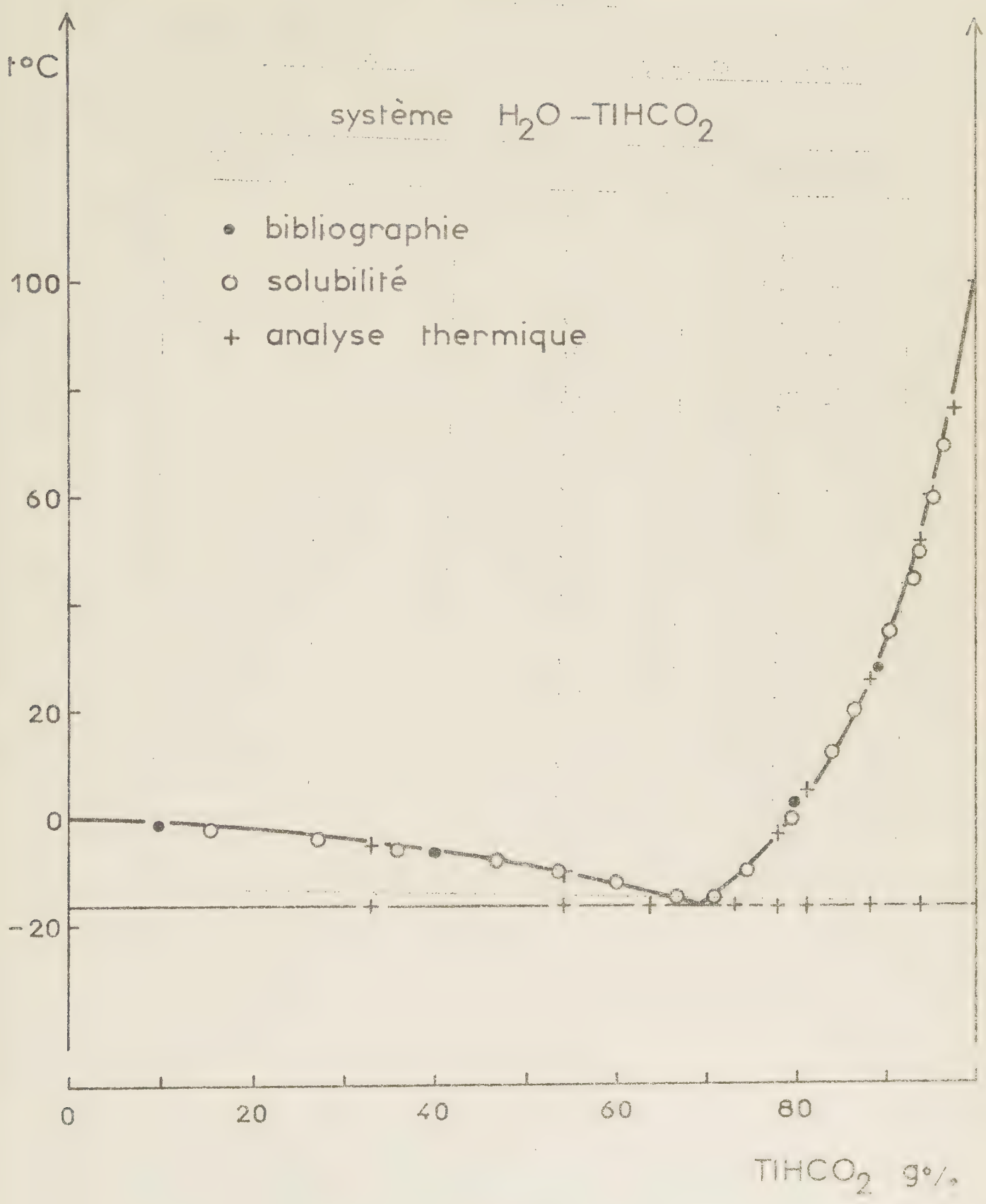
b) - Le système binaire H_2O-$TlHCO_2$

Le diagramme des équilibres liquide solide est représenté sur la figure 26. Il offre beaucoup d'analogies avec celui de l'acétate. Il s'agit du même système simple ne présentant aucun hydrate et aucune zone de miscibilité à l'état solide. Les coordonnées du point eutectique sont : 70,0 % $TlHCO_2$ et -16,4°C.

Le tableau VI donne les résultats des mesures de solubilités. Le tableau VII, ceux des mesures d'analyse thermique.



- Figure 25 -


t°C
système H_2O – $TlHCO_2$
• bibliographie
o solubilité
+ analyse thermique
100
60
20
0
-20
0
20
40
60
80
$TlHCO_2$ g%

- Figure 26 -

TABLEAU VI

Système $TlHCO_2$-H_2O — Solubilités

Température°C	$TlHCO_2$ g %	Phases solides
- 2,0	15,4	H_2O
- 4,0	27,0	"
- 6,0	36,0	"
- 8,4	46,7	"
- 10,0	53,6	"
- 12,0	60,0	"
- 15,0	66,8	"
- 15,0	70,9	$TlHCO_2$
- 10,0	74,4	"
- 5,0	76,6	"
0,0	79,4	"
5,0	81,2	"
12,0	83,8	"
29,2	88,9	"
35,2	90,3	"
40,0	91,5	"
45,0	93,1	"
50,0	93,4	"
56,0	95,2	"
60,0	95,2	"
70,0	96,5	"

TABLEAU VII

Système $TlHCO_2$ — Analyse thermique

$TlHCO_2$ g%	Eutectique °C	Fusion °C
32,8	- 16,4	- 5,1
54,1	- 16,4	- 10,0
63,8	- 16,4	
73,1	- 16,4	- 12,8
75,8	- 16,4	- 7,0
77,9	- 16,4	- 2,8
81,1	- 16,4	4,8
85,0	- 16,4	15,2
86,7	- 16,4	20,6
88,1	- 16,4	26,0
89,5	- 16,4	31,6
91,3	- 16,4	39,0
93,8	- 16,4	52,1
95,4		61,8
96,6		72,3
97,5		77,3
98,4		85,5
100,0		101,0

LE SYSTEME BINAIRE H_2O-TlH_2PO_4

Il n'existe aucun travail antérieur au nôtre sur le système binaire H_2O-TlH_2PO_4.

Par contre, plusieurs auteurs se sont intéressés au sel anhydre.

Il est préparé et décrit pour la première fois par LAMY (42). Puis, CURTI (43) étudie les conditions de sa transformation en pyro et métaphosphate. Son point de fusion serait au voisinage de 165°C.

CURTI et COGGIOLA (44) reconnaissent que, comme d'autres sels de thallium qu'ils ont étudiés, TlH_2PO_4 ne donne aucun hydrate. Il peut contenir de l'eau d'imbibition qui s'en va au chauffage. "C'est à cause de son faible caractère électrostatique que le thallium monovalent serait incapable de s'hydrater".

GERASIMOV et ses collaborateurs (45) étudient la formation de verres et la structure orientée de ces derniers.

Plus récemment, DOSTAL et ses collaborateurs (46) considèrent les produits de la déshydratation du phosphate. Le point de fusion de ce dernier serait 190°C.

La première étude cristallographique est faite par LAMY et DES CLOIZEAUX (47).

RESULTATS

a) - TlH_2PO_4 anhydre

* Le point de fusion du dihydrogénoorthophosphate de thallium I a été mesuré à 191,5°C, soit 1,5°C plus haut que ne l'indique la bibliographie la plus récente. Au refroidissement, le liquide obtenu donne naissance à un verre qui, par chauffage,

redonne un accident thermique vers 165°C.

A la suite de ces travaux, une étude thermogravimétrique sous vide a été faite qui a permis d'observer une perte de poids du sel à partir de sa fusion. Si nous admettons que cette perte de poids correspond à un départ d'eau, celui-ci ne s'est pas fait en quantité stoechiométrique ; et, aux températures où nous avons travaillé (au-dessous de 250°C), nous n'avons pas pu mettre en évidence un composé du type $Tl_2H_2P_2O_7$.

* L'étude radiocristallographique a été reprise par ODDON et Coll. (48). Les diagrammes de LAUE en transmission et les méthodes de cristal tournant ou oscillant donnent une symétrie monoclinique.

Les paramètres de la maille sont :

$a = 14,34$ Å
$b = 4,51$ Å
$c = 6,52$ Å
$\beta = 91°30'$

Le groupe spatial retenu est C 2/m. La maille élémentaire contient 4 molécules TlH_2PO_4, ce qui conduit à une densité de 4,75.

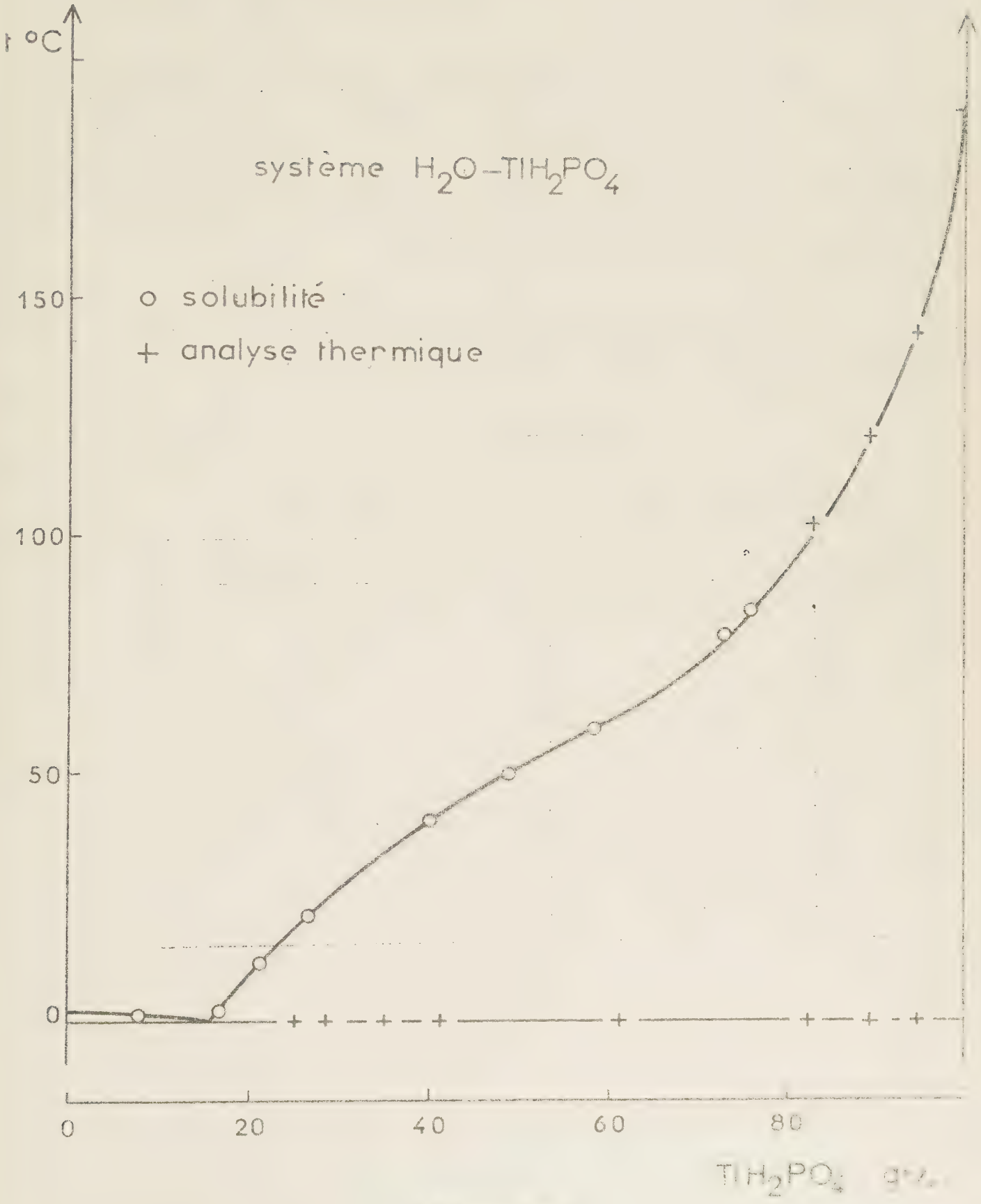
La figure 27 représente un schéma de la disposition des raies et de leurs intensités relatives (base 100 pour la raie la plus intense) sur les radiogrammes.

b) - Le système binaire H_2O-TlH_2PO_4

Nous avons tracé intégralement le diagramme des équilibres liquide-solide du système H_2O-TlH_2PO_4. Il est représenté sur la figure 28. C'est un système simple où n'apparaît aucun hydrate.

Après une courte branche de glace, se situe un point eutectique correspondant à 16 % en poids de TlH_2PO_4 et -1,5°C. La courbe représentative de TlH_2PO_4 présente un point d'inflexion au voisinage

- Figure 27 -


t °C
système $H_2O-TlH_2PO_4$
o solubilité
+ analyse thermique
150
100
50
0
0
20
40
60
80
TlH_2PO_4 g%

- Figure 2 -

de 70°C. Jusqu'à 85°C, elle a été établie exclusivement par mesures de solubilités. En effet, les enthalpies de fusion sont faibles et, avec les appareils classiques d'analyse thermique, les accidents sont quelquefois trop peu visibles pour donner des résultats satisfaisants.

Pour parvenir à tracer la courbe de liquidus jusqu'à la fusion du sel, nous avons fait appel au dispositif d'analyse thermique à flux calorifique constant déjà décrit au chapitre II. Cet appareil, très sensible, nous a permis, avec des vitesses de chauffage de 20°/h, de déceler sur les courbes les plus faibles accidents correspondant à la fusion des mélanges.

Les résultats des mesures de solubilité et d'analyse thermique sont données respectivement dans les tableaux VIII et IX.

TABLEAU VIII

Système H_2O-TlH_2PO_4 Solubilité

Température°C	TlH_2PO_4 g %	Phase solide
- 0,8	7,7	glace
+ 0,2	16,7	TlH_2PO_4
10,0	21,3	"
20,0	26,6	"
40,1	40,1	"
50,0	48,8	"
59,7	58,2	"
70,0	66,5	"
80,1	73,1	"
85,0	75,8	"

TABLEAU IX

Système H_2O-TlH_2PO_4 — Analyse thermique

TlH_2PO_4 g%	Eutectique °C	Fusion °C
25,0	- 1,5	
28,5	- 1,3	
35,0	- 1,5	
42,0	- 1,5	
61,0	- 1,5	
82,2	- 1,4	
82,8		103,0
89,8	- 1,5	122,0
95,0	- 1,5	143,8
100,0		191,5

LE SYSTEME BINAIRE H_2O-TlF

Le fluorure de thallium I est préparé pour la première fois par BUCHNER (49). En laissant refroidir une solution aqueuse de TlF, WILLM (50) obtient des cristaux qu'il identifie comme étant soit TlF,H_2O, soit $2TlF,H_2O$.

Le système binaire eau-fluorure de thallium n'a jamais fait l'objet d'une étude systématique. Les auteurs se sont intéressés surtout aux propriétés cristallographiques de TlF (51) et à ses propriétés thermodynamiques (52). HAYEK (53) donne une valeur de la solubilité dans l'eau à 20°C beaucoup trop forte (78,8 g de TlF pour 100 g de solution au lieu de 69,6).

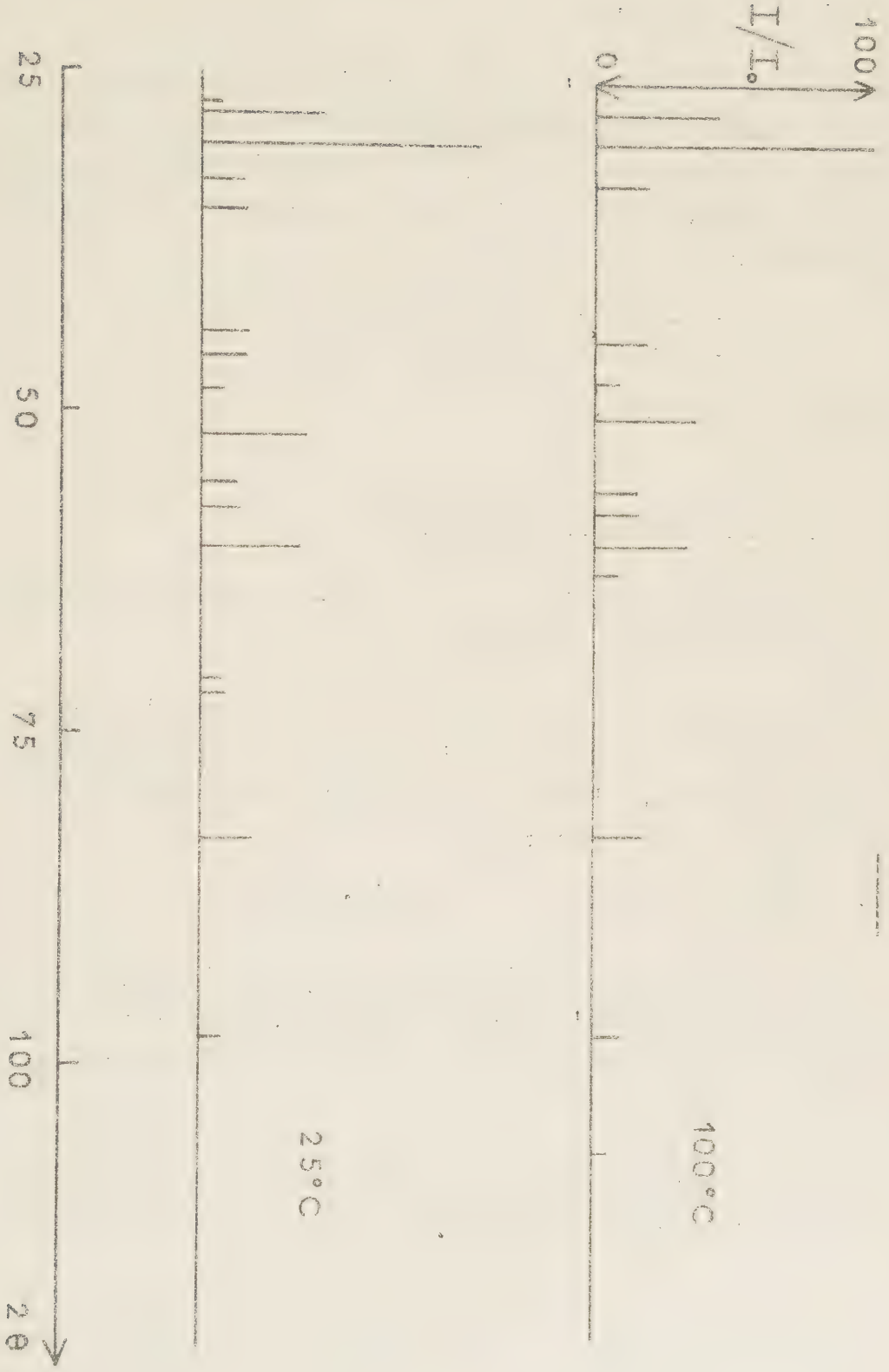
Nous avons repris une étude complète du sel anhydre et tracé le système binaire H_2O-TlF.

RESULTATS

a) - TlF anhydre

Nous avons trouvé, pour le point de fusion de TlF, la valeur de 327,0°C, température en accord avec les mesures de HAYEK (53). Avec COFFY (57), nous avons mis en évidence une transformation allotropique à 82,0°C, étudiée simultanément par un certain nombre d'auteurs (54)(55)(56). Une étude dilatométrique est venue confirmer l'existence de celle-ci, ainsi qu'un diagramme de poudre effectué sur un même échantillon à 25°C et à 100°C (figure 29).

L'étude radiocristallographique de la forme stable à la température ambiante est décrite par KETELAAR (51). La structure correspond à une distorsion orthorhombique de la structure de NaCl. La maille élémentaire qui contient quatre molécules a pour paramètres :



- Figure 29 -

$$a = 5,19 \text{ Å}$$
$$b = 5,50 \text{ Å}$$
$$c = 6,90 \text{ Å}$$

et pour groupe spatial Fmmm.

Au-dessus de 82°C, l'étude radiocristallographique (59) montre que le fluorure de thallium présente alors une symétrie quadratique. Une maille plus simple que celle correspondant à la forme basse température est obtenue. Elle contient 2 molécules et correspond aux paramètres suivants :

$$a = 3,804 \text{ Å}$$
$$c = 6,120 \text{ Å}$$

Le groupe spatial est I4/mmm.

b) - Le système binaire H_2O-TlF

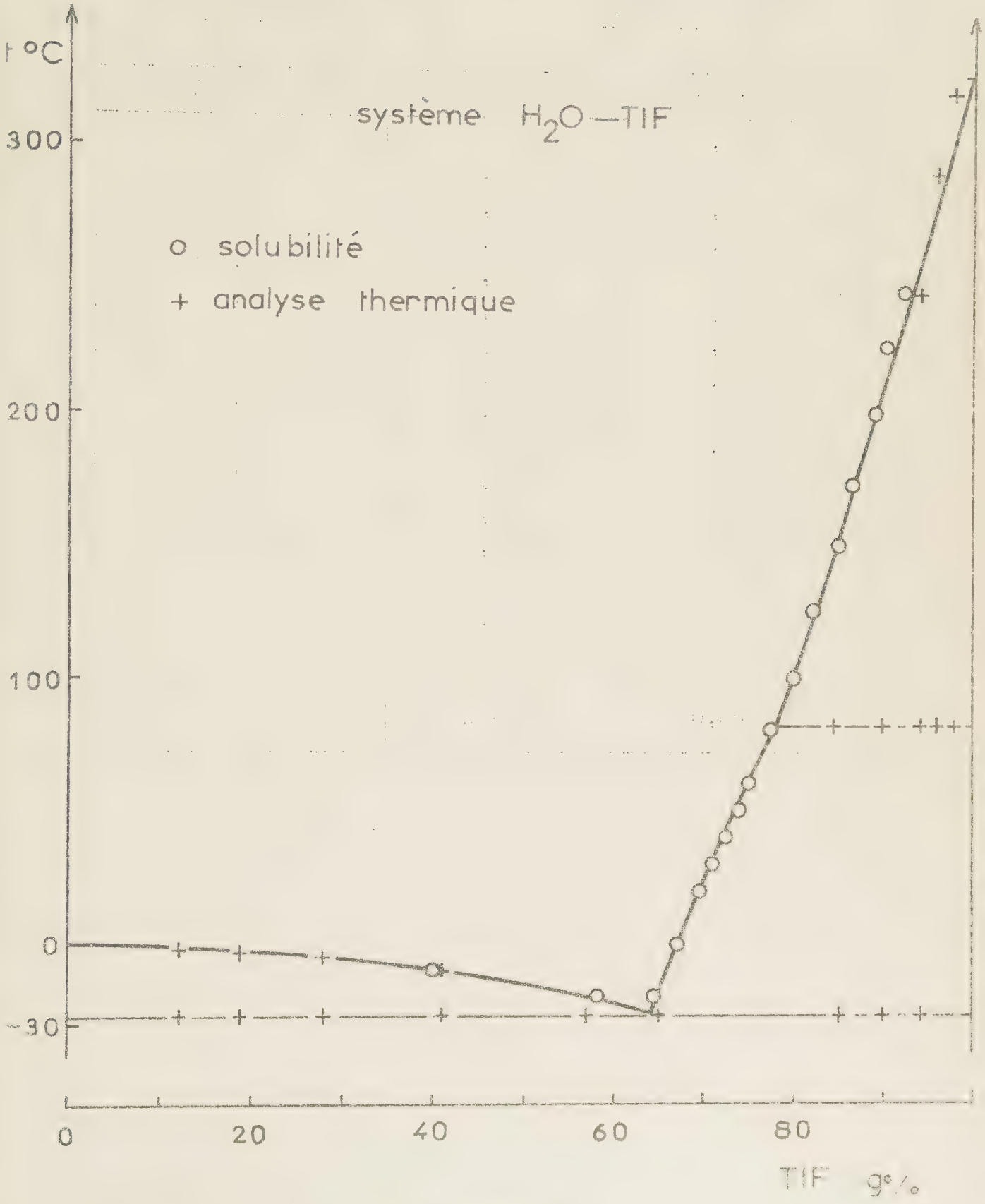
Le diagramme des équilibres liquide-solide du système H_2O-TlF est représenté sur la figure 30.

La masse moléculaire élevée de TlF explique l'importance de la branche de glace, compte tenu de l'expression des concentrations en pourcentages pondéraux. C'est un système simple dans lequel l'eutectique a pour coordonnées :

64,0 % TlF et - 26,4°C.

Aucun hydrate ne se manifeste comme le laissait prévoir WILLM (50). Sur les courbes d'analyse thermique, nous retrouvons un palier au voisinage de 82°C correspondant à la transformation de l'anhydre.

Les tableaux X et XI donnent les résultats des mesures de solubilités et d'analyse thermique.


t °C
300
200
100
0
-30
système H_2O—TIF
o solubilité
+ analyse thermique
0
20
40
60
80
TIF g%

- Figure 30 -

TABLEAU X

Système TlF-H_2O Solubilités

Température °C	TlF g %	Phase solide
- 10,0	42,8	H_2O
- 20,0	58,4	"
- 20,0	64,6	TlF I
- 10,0	65,8	"
0,0	67,0	"
20,0	69,6	"
30,0	71,0	"
40,0	72,5	"
50,0	74,0	"
60,0	75,0	"
80,0	77,5	"
100,0	80,0	"
125,0	82,0	TlF II
150,0	85,0	"
173,0	86,6	"
200,0	89,0	"
225,0	90,4	"
246,0	92,2	"

TABLEAU XI

Système $TlF-H_2O$ — Analyse thermique

TfF g %	Eutectique °C	Transformation °C	Fusion °C
10,9	- 26,4		- 1,5
18,8	- 26,3		- 3,1
27,7	- 26,0		- 5,2
41,0	- 26,3		- 9,5
56,9	- 26,3		-19,7
65,0	- 26,5		
85,0	- 26,5	82,0	
90,0	- 26,5	82,0	
94,0	- 26,5	82,0	245,0
96,0		82,0	290,0
98,0		82,0	320,0
100,0		82,0	327,0

C H A P I T R E IV

I - LE SYSTEME BINAIRE HF-TlF

II - LE SYSTEME TERNAIRE HF-H_2O-TlF

A. ISOTHERME -19,5°C

B. ISOTHERME -28,6°C

I - LE SYSTEME BINAIRE HF-TlF

L'étude du diagramme des équilibres liquide-solide du système acide fluorhydrique-fluorure de thallium I n'avait jamais fait l'objet d'un travail systématique. BUCHNER (49), en évaporant une solution de TlF contenant un excès d'acide fluorhydrique, obtient pour la première fois le composé TlF,HF, sous forme de cristaux octaédriques, stables à l'air jusqu'à 100°C. BARLOT (60) prépare le composé TlF,2HF qui se présente en longs prismes blancs et se décompose par chauffage. Enfin, JACHE et CADY (61) donnent trois valeurs de la solubilité du sel à 3 % près.

Avant d'entreprendre l'étude du binaire HF-TlF, nous avons apporté un soin particulier à la préparation du fluorure de thallium en conduisant l'attaque du métal jusqu'à un pH alcalin afin d'éviter la formation d'hydrogénofluorures. Après une recristallisation dans l'eau, le sel a été séché plusieurs jours à 100°C sous vide. Le remplissage en TlF des bombes a été effectué sous azote et, par sécurité, le sel a été périodiquement étuvé.

Le prélèvement de l'acide fluorhydrique anhydre a été décrit au chapitre I.

RESULTATS

Nous avons tracé intégralement le diagramme des équilibres liquide-solide du système HF-TlF qui a été représenté sur la figure 31. La courbe de liquidus a été déterminée presque exclusivement à l'aide de mesures d'analyse thermique. Les résultats obtenus ont été consignés dans le tableau XII lui-même subdivisé en 4 séries. Celles-ci ont été établies de façon qu'on trouve au complet dans chacune d'elles les valeurs des températures correspondant à un ou plusieurs invariants.

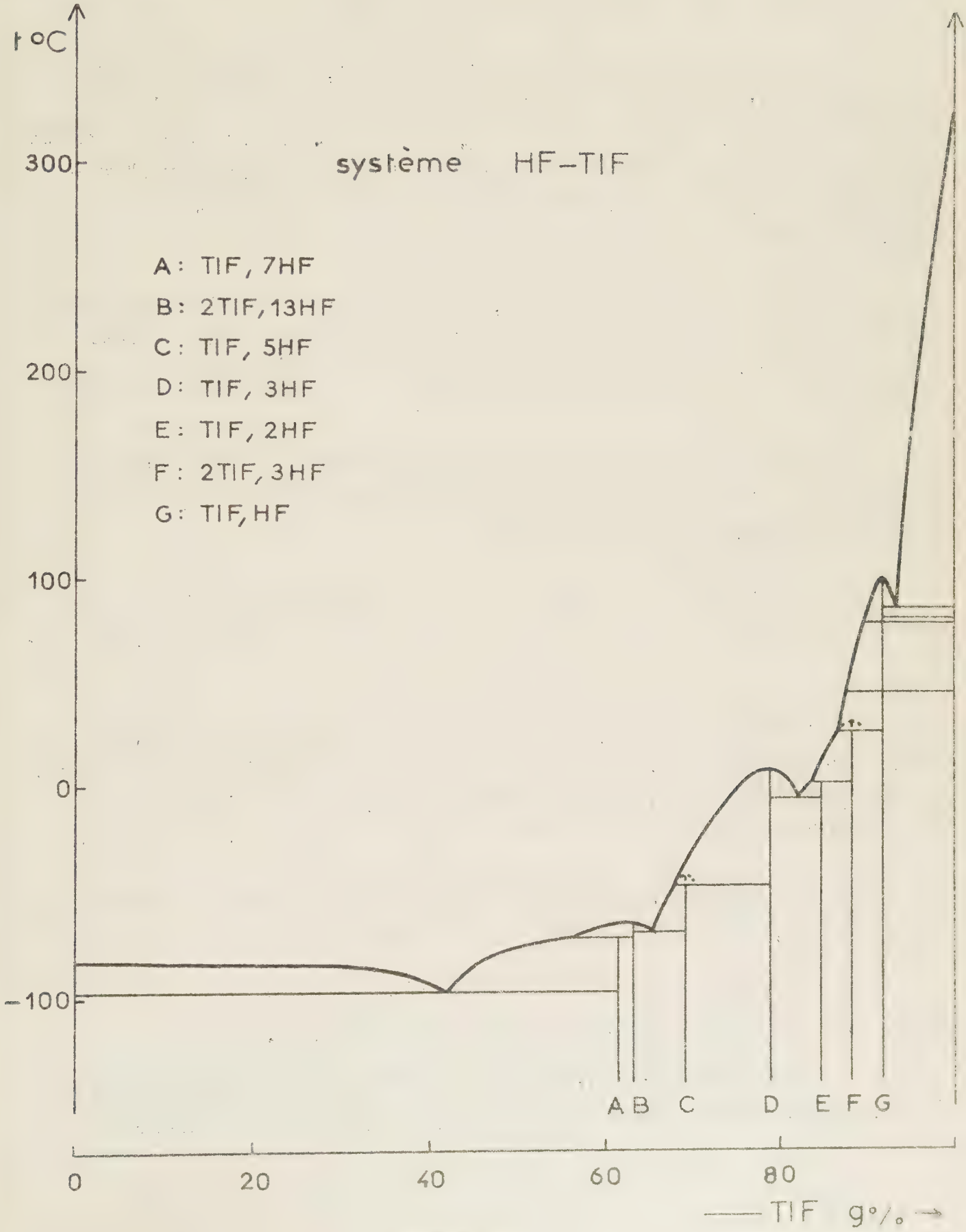

t °C
300
200
100
0
-100
système HF-TIF
A : TIF, 7HF
B : 2TIF, 13HF
C : TIF, 5HF
D : TIF, 3HF
E : TIF, 2HF
F : 2TIF, 3HF
G : TIF, HF
A B C D E F G
0
20
40
60
80
TIF g°/o

Figure 21

Afin de préciser le liquidus, nous avons effectué quelques mesures de solubilité à titre de contrôle. Les résultats sont groupés dans le tableau XIII. Les points obtenus se sont révélés très concordants avec ceux donnés par l'analyse thermique.

Dans son allure générale (figure 31), le diagramme permet de retrouver l'importante solubilité de TlF dans HF. Nous l'avons mesurée à 20°C et trouvée égale à 84,8 % en sel. L'examen du diagramme permet, en outre, de mettre en évidence l'existence de sept fluorhydrates : TlF,7HF ; 2TlF,13HF ; TlF,5HF ; TlF,3HF ; TlF,2HF ; 2TlF,3HF ; TlF,HF.

Pour la clarté du dessin, chacun des fluorhydrates a été désigné par une lettre et le nom de l'espèce correspondante porté dans la légende. Cette convention a été adoptée pour toutes les figures ayant trait au diagramme binaire.

Trois schémas détaillés montrent comment ont été mises en évidence les différentes espèces chimiques qui se sont manifestées dans les équilibres liquide-solide.

La figure 32 se limite au domaine de concentration allant de 0 % de TlF à la concentration correspondant à l'espèce TlF,5HF (C).

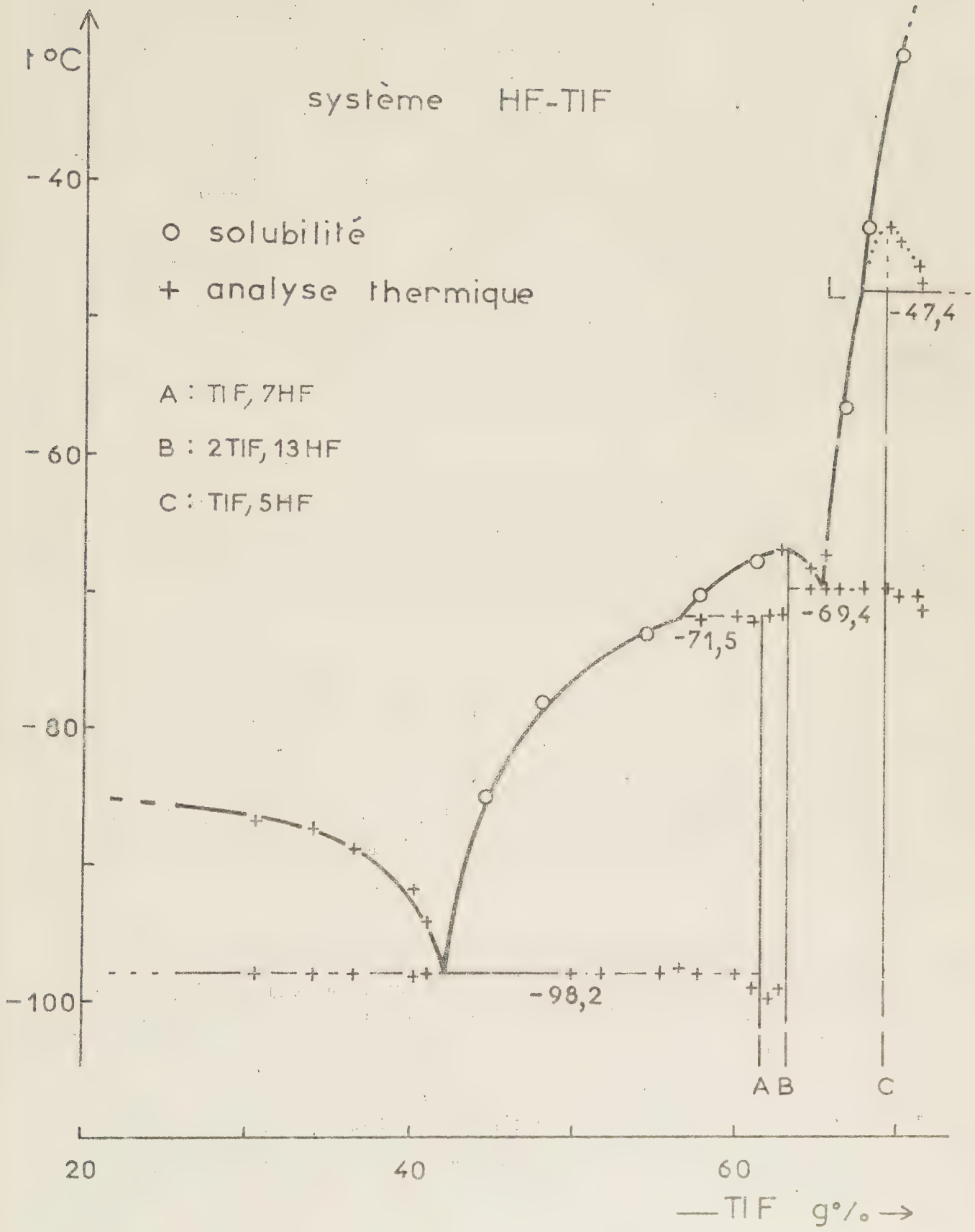
* Nous observons, aux faibles concentrations en sel, un palier d'eutexie à -98,2°C (eutectique 1) entre l'acide fluorhydrique et l'heptafluorhydrate. Au bout d'une longue branche d'HF solide, la composition du point invariant eutectique est de 42,0 % en TlF.

* L'heptafluorhydrate TlF,7HF (A) se décompose avant de fondre à -71,5°C suivant la réaction péritectique :

$$TlF,7HF \rightleftarrows 2TlF,13HF + liq \quad \text{(péritectique 1)}$$

et le point invariant a une teneur en sel de 56,5 %.

Dans le domaine d'existence de TlF,7HF, les chaleurs de fusion des mélanges se sont révélées très faibles et les courbes


t °C
système HF-TIF
-40
o solubilité
+ analyse thermique
L
-47,4
A : TIF, 7HF
B : 2TIF, 13HF
C : TIF, 5HF
-60
-69,4
-71,5
-80
-98,2
-100
A B
C
20
40
60
— TIF g°/₀ →

- Figure 32 -

d'analyse thermique n'ont pu être exploitées avec suffisamment de précision. Le tracé de la branche de liquidus a donc été effectué presque exclusivement à l'aide de mesures de solubilité. Pour permettre aux mélanges de cristalliser, nous avons dû, après solidification dans l'air liquide, faire des recuits de quelques heures au voisinage de -100°C. L'état d'équilibre a été pratiquement atteint après 24 h d'agitation des mélanges. Dans cette zone, riche en HF, si le prélèvement de la solution saturée est effectué à l'air ambiant, d'abondantes fumées blanches s'échappent du tube laboratoire et de l'eau vient instantanément se piéger à l'orifice de celui-ci. Pour éviter cet inconvénient, la mise en place d'une circulation d'azote sec au moment du prélèvement s'est avérée indispensable. Cette technique a ensuite été étendue à toutes les mesures de solubilités faites sur le système.

* L'espèce 2TlF,13HF (B) présente une fusion congruente à -66,4°C. La concordance des mesures d'analyse thermique et de solubilité, ainsi que la fusion congruente de ce composé nous ont permis d'établir cette stoechiométrie sans ambiguïté.

* Entre les deux espèces 2TlF,13HF (B) et TlF,5HF (C), s'étend un palier eutectique à -69,4°C (eutectique 2). La composition du point invariant est de 65,2 % en TlF. On note que le palier se prolonge en s'abaissant bien au-delà de TlF,5HF. On peut attribuer ce phénomène à la présence de la péritexie située immédiatement au-dessus.

Soit un mélange de composition supérieure à celle de l'espèce C. Après homogénéisation, si la vitesse de refroidissement est grande devant la vitesse de la réaction péritectique, au point L, au lieu que (liq. + D) se transforme intégralement en C, la réaction péritectique est incomplète. Il reste alors, au-dessous de L un peu de (liq. + D). Si la température continue à baisser, le liquide se transforme à son tour intégralement en B + C à la température de l'eutectique B-C.

Un tel mélange, au réchauffement, donne sur les courbes d'analyse thermique les accidents correspondant au palier eutectique placé entre B et C.

* Nous observons la décomposition de C, c'est à dire : TlF,5HF à -47,4°C :

TlF,5HF ⇄ TlF,3HF + liquide (péritexie 2)

La composition du point invariant péritectique est 67,5 % en TlF.

Nous avons remarqué une fusion congruente métastable du pentafluorhydrate s'étendant dans le domaine d'existence de TlF,3HF. Ce phénomène nous a beaucoup aidés dans l'établissement de la stoechiométrie de TlF,5HF.

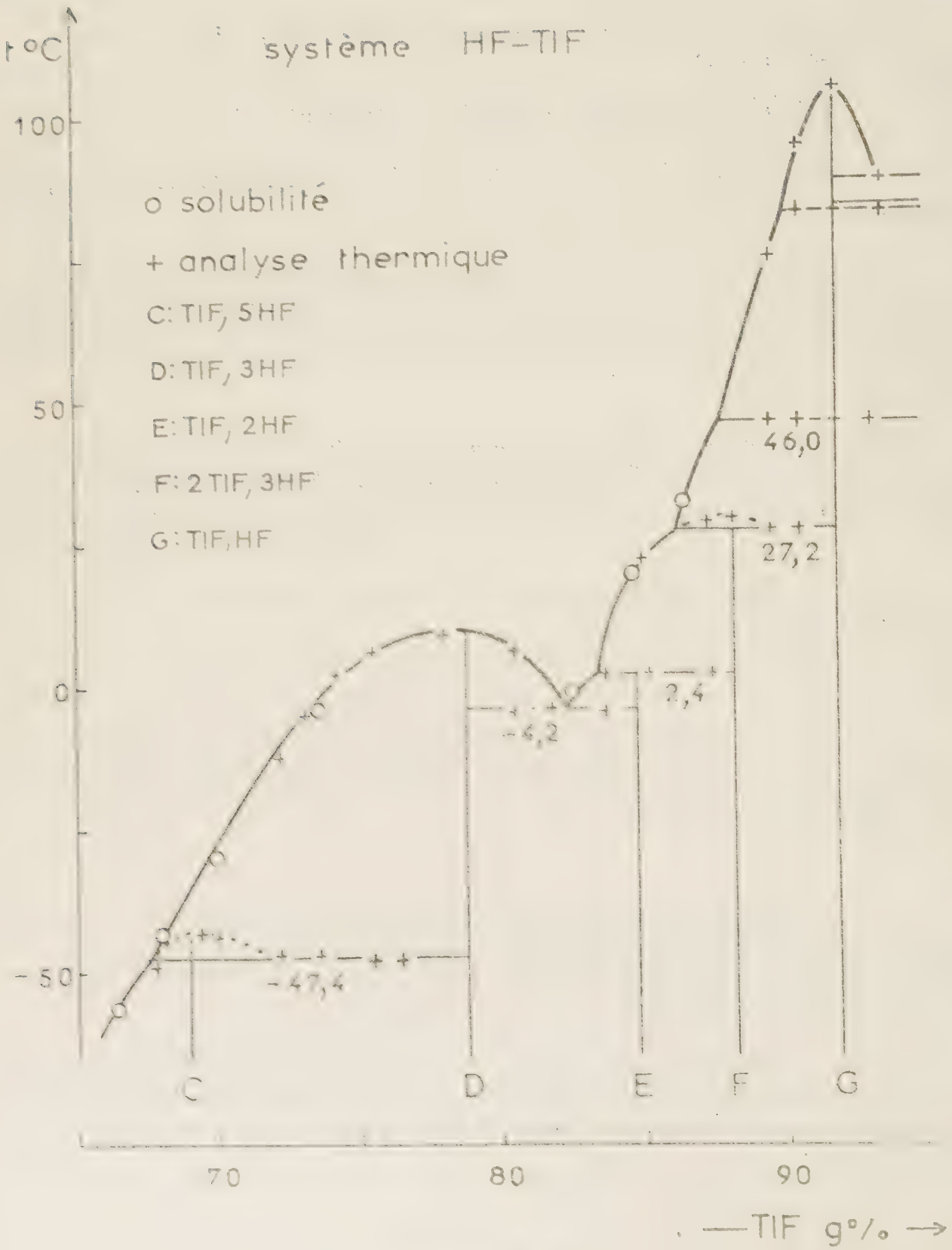
En effet, à partir de là, la courbe de liquidus devient très abrupte et il aurait été malaisé, sans l'aide de cette fusion métastable, de donner avec certitude la composition de l'espèce.

La figure 33 représente la région du binaire qui s'étend de TlF,5HF (C) à TlF,HF (G).

* Au-dessus de -47,4°C, le domaine du trifluorhydrate TlF,3HF (D) est très important. Ce composé présente une fusion congruente à +9,0°C.

* On observe un palier eutectique (eutectique 3) à -4,2°C entre TlF,3HF (D) et TlF,2HF (E). Le point invariant eutectique a pour composition 82,2 %.

* Après une courte branche de liquidus, on constate la décomposition de l'espèce TlF,2HF à +2,4°C. Elle correspond à l'équilibre :


système HF-TIF
t °C
100
50
0
- 50
o solubilité
+ analyse thermique
C: TIF, 5HF
D: TIF, 3HF
E: TIF, 2HF
F: 2 TIF, 3HF
G: TIF, HF
46,0
27,2
2,4
- 4,2
- 47,4
C
D
E
F
G
70
80
90
— TIF g°/o →

$TlF,2HF \rightleftarrows 2TlF,3HF$ + liquide (péritectique 3)

le point péritectique a pour composition 83,5 % en TlF.

* L'espèce $2TlF,3HF$ (F) se décompose à son tour à 27,2°C selon l'équilibre :

$2TlF,3HF \rightleftarrows TlF,HF$ + liq. (péritectique 4).

La composition du liquide péritectique est de 86,3 % en TlF.

Les courbes d'analyse thermique ont permis de mettre en évidence une fusion congruente métastable de $2TlF,3HF$ dans le domaine d'existence du monofluorhydrate. Ceci a entraîné la disparition du palier péritectique pour les mélanges situés dans une fenêtre de concentration proche de la composition de $2TlF,3HF$.

* La dernière espèce observée, le monofluorhydrate TlF,HF (G) s'étend sur un important domaine de température. Il présente, en effet, une fusion congruente à la température relativement élevée, par rapport aux autres fluorhydrates, de 104,0°C.

Son domaine d'existence est représenté en détail sur la figure 34.

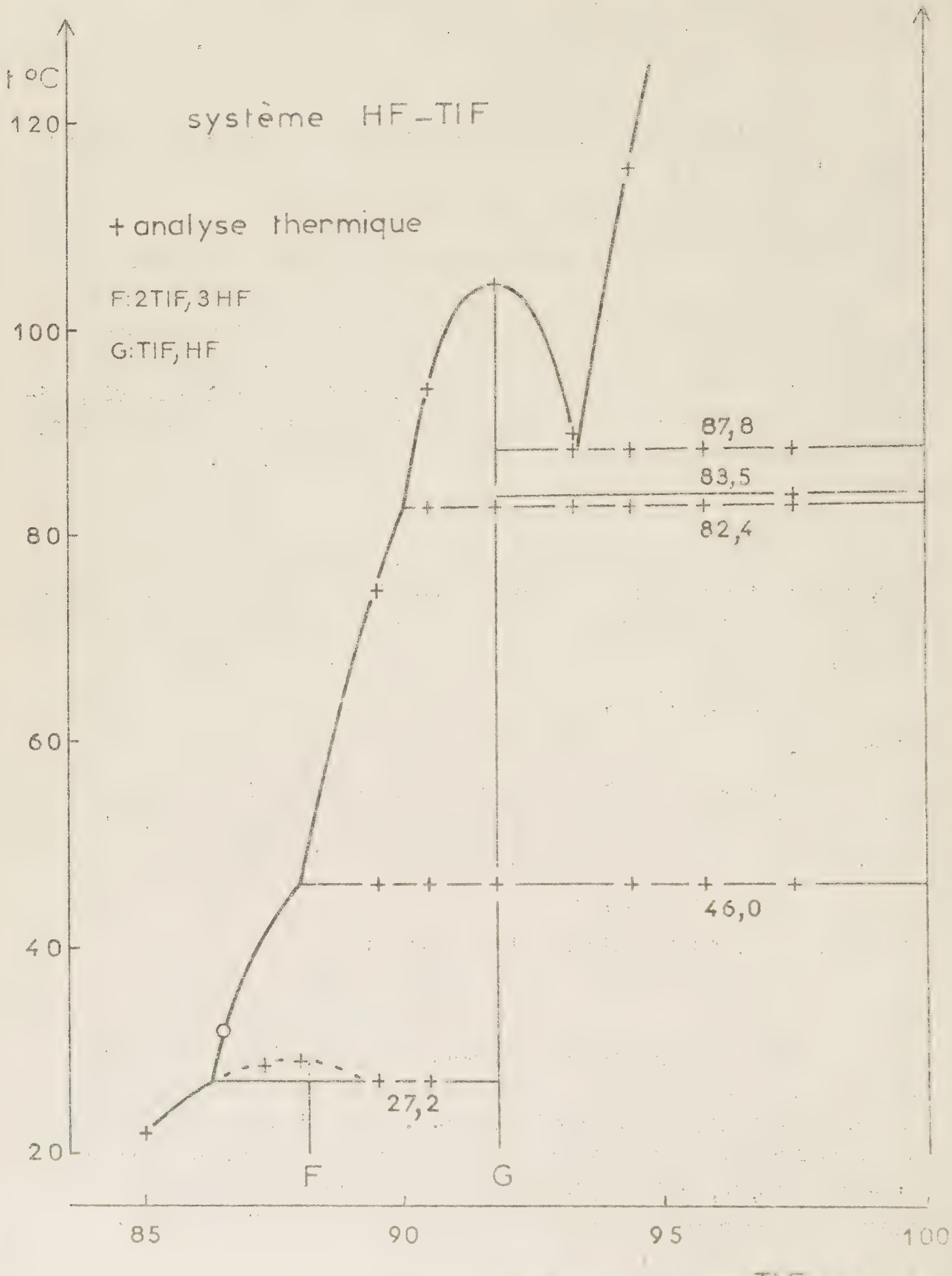
Les mesures d'analyse thermique ont permis de mettre en évidence l'existence de deux transformations allotropiques. L'une à 46,0°C (transformation I) correspondant à l'équilibre :

$TlF,HF\gamma \rightleftarrows TlF,HF\beta$

l'autre, à 82,4°C, traduisant l'équilibre :

$TlF,HF\beta \rightleftarrows TlF,HF\alpha$ (transformation II)

Nous avons cherché à apporter une confirmation de l'existence de ces trois variétés allotropiques en soumettant un échantillon de granulométrie appropriéeaux R.X. afin d'établir un diagramme de DEBYE-SCHERRER. Un mélange ayant exactement la composition de l'espèce TlF,HF, soit 91,78 % en poids de TlF a été homogénéisé à 120°C puis refroidi et broyé dans une atmosphère d'azote sec.


t °C
120
100
80
60
40
20
système HF – TlF
+ analyse thermique
F: 2TlF, 3HF
G: TlF, HF
87,8
83,5
82,4
46,0
27,2
F
G
85
90
95
100
— TlF g% —

L'échantillon,toujours maintenu sous azote, a fourni 3 diagrammes de poudre très différents les uns des autres aux 3 températures auxquelles il a été soumis : ambiant, 60 et 90°C.
La figure 35 donne un schéma des intensités et des positions des raies des radiogrammes obtenus (base 100 pour la raie la plus intense de l'ensemble des trois spectres).

La figure 34 montre, immédiatement au-dessus de la seconde transformation du monofluorhydrate, la transformation de TlF à 83,5°C au lieu de 82,0°C (57). Sur les courbes d'analyse thermique, le palier de transition est net mais beaucoup moins important que les paliers obtenus sur les transformations allotropiques de TlF,HF.

On n'observe plus la transformation allotropique de TlF à partir d'une concentration inférieure à 95 %.

* Le dernier palier observé à 87,8°C est l'eutectique correspondant à l'équilibre :

$$\text{liquide} \rightleftarrows TlF,HF + TlF \text{ (eutectique 4)}$$

Le liquide eutectique a pour composition 93,5 % de TlF.

Aucune espèce intermédiaire,plus pauvre en HF, ne se manifeste jusqu'à la fusion de TlF à 327,0°C.

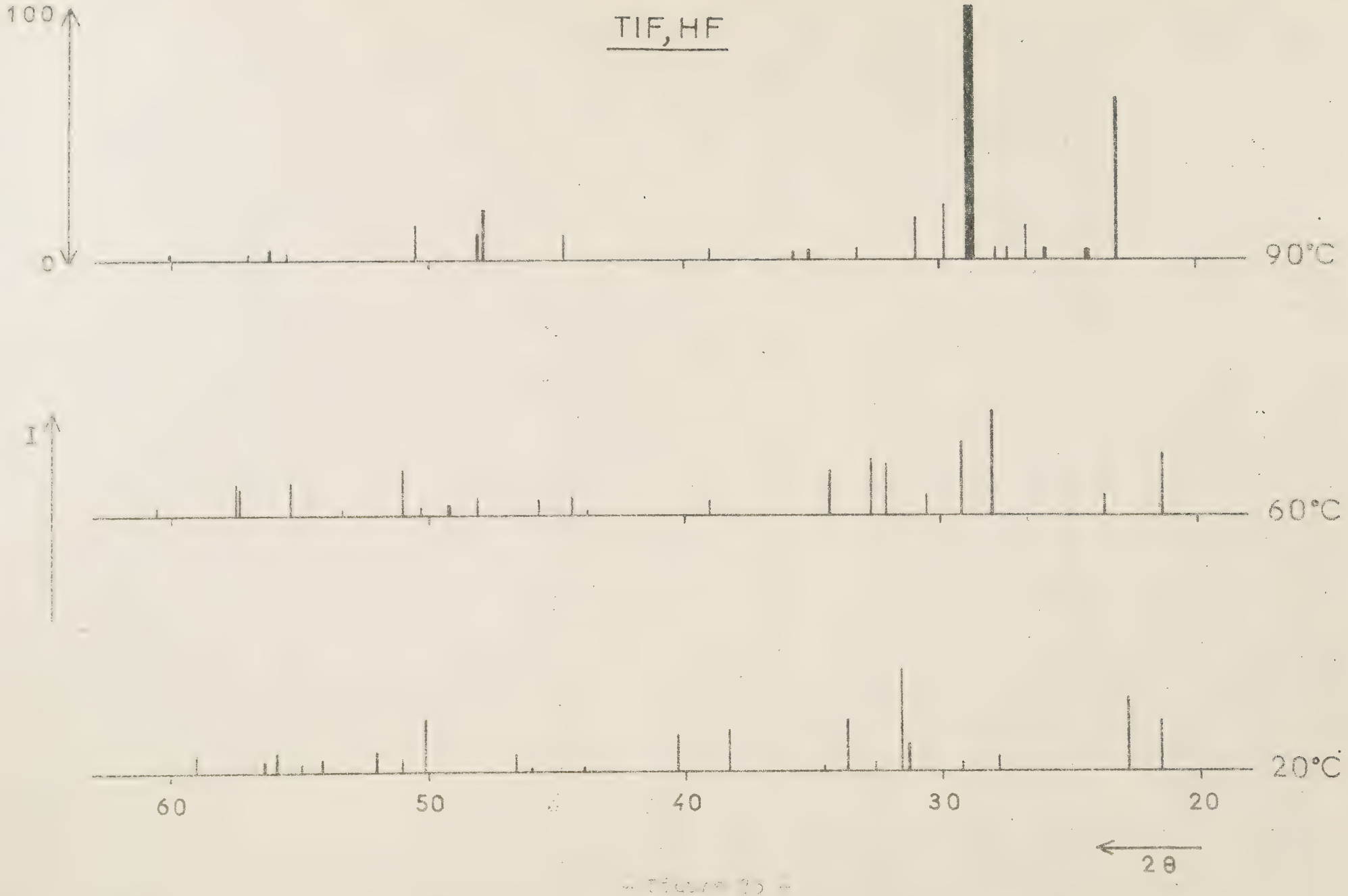

TIF, HF
100
0
I
90°C
60°C
20°C
60
50
40
30
20
2θ

TABLEAU XII

Système HF-TlF — Analyse thermique

Série 1

Composition TlF g %	Fusion °C	Eutectique 1 °C	Péritectique 1 °C	Phase solide
30,5	- 87,0	- 98,1		HF
34,0	- 87,5	- 98,1		"
36,5	- 89,0	- 98,1		"
40,1	- 91,8	- 98,3		"
41,0	- 94,1	- 98,2		"
49,8		- 98,1		TlF,7HF
51,6	- 83,0	- 98,0		"
55,4	- 81,0	- 98,1		"
56,5	- 79,0	- 97,6		"
57,6		- 98,1	- 71,8	2TlF,13HF
60,0		- 98,2	- 71,3	"
61,0		- 99,0	- 72,0	"
62,0		- 99,8	- 71,2	"
62,7	- 66,7	- 99,1	- 71,1	"

Système HF-TlF — Analyse thermique

Série 2

Composition TlF g %	Fusion °C	Eutectique 2 °C	Péritectique 2 °C	Phase solide
64,4	- 67,7	- 69,6		2TlF,13HF
64,6	- 67,3	- 69,4		"
65,4	- 67,0	- 69,3		TlF,5HF
66,0		- 69,3		"
67,8	- 50,2	- 69,7		"
69,0	- 44,7 métastable	- 69,5		"
69,4	- 42,9 métastable	- 69,5		"
70,0	- 43,9 métastable	- 69,8		"
70,5	- 45,5	- 70,0		TlF,5HF métastable
70,9		- 71,0	- 46,7	"
72,3	- 13,0	- 70,2	- 47,0	TlF,3HF
73,1	- 5,6	- 70,8	- 47,8	"
73,6	- 2,0	- 70,0	- 46,8	"
74,2	+ 2,0	- 69,4	- 46,5	"
75,5	+ 5,7	- 72,3	- 48,0	"
76,6	+ 8,2	- 72,0	- 48,0	"
78,0	+ 9,0		- 52,0	"

TABLEAU XII

Système HF-TlF — Série 3 — Analyse thermique

Composition TlF g %	Fusion °C	Eutectique 3 °C	Péritectique 3 °C	Phase solide
80,4	5,2	- 5,0		TlF,2HF
81,7	1,0	- 4,1		"
82,3		- 3,8		TlF,2HF
83,1	4,1	- 4,3	2,0	2TlF,3HF
85,0			2,5	"
86,3	21,7		2,5	"
87,3	29,3 métastable		2,5	"
89,6	28,6 métastable			"

Système Tl-HF — Série 4 — Analyse thermique

Composition TlF g %	Fusion °C	Péritectique 4	Eutectique 4	Transf. I de TlF,HF °C	Transf. II de TlF,HF °C	Transf. de TlF °C	Phase solide
74,2	74,4	21,4		46,0			TlF,HF
76,5	83,2	21,4		46,0	82,7		"
81,5	103,0			46,0	82,5		"
82,3	89,4		37,6	46,0	82,5		"
84,0	113,5		37,6	46,0	82,5		TlF
85,2			37,8	46,0	82,6		"
87,5			99,2	46,2	82,5	83,4	"
90,2	96,0						"

TABLEAU XIII

Système HF-TlF ..... Solubilités

Température °C	TlF g %	Phase solide
- 85,0	44,5	TlF,7HF
- 78,0	48,0	" "
- 73,0	54,4	"
- 70,0	57,7	2TlF,13HF
- 67,3	61,1	"
- 56,0	66,3	TlF,5HF
- 42,8	67,8	TlF,3HF
- 30,0	70,1	"
- 4,0	73,8	"
- 0,8	82,4	TlF,2HF
+ 19,6	84,5	2TlF,3HF
+ 32,0	86,5	TlF,HF

II - LE SYSTEME TERNAIRE HF-H_2O-TlF

Nous possédons peu de renseignements sur le système ternaire HF-H_2O-TlF. HASSEL et KRINGSTAD identifient le composé $2Tl\ H_2F_3,H_2O$ (62)(63). VOUILLON (64) donne une ébauche de l'isotherme -10°C.

Après avoir tracé le diagramme des équilibres liquide-solide du système HF-TlF, nous avons effectué deux coupes isothermes dans le système ternaire HF-H_2O-TlF. Compte tenu des températures auxquelles nous les tracions(-19,5 et -28,6°C), nous devions retrouver les quatre espèces suivantes : TlF,HF ; 2TlF,3HF ; TlF,2HF ; TlF,3HF.

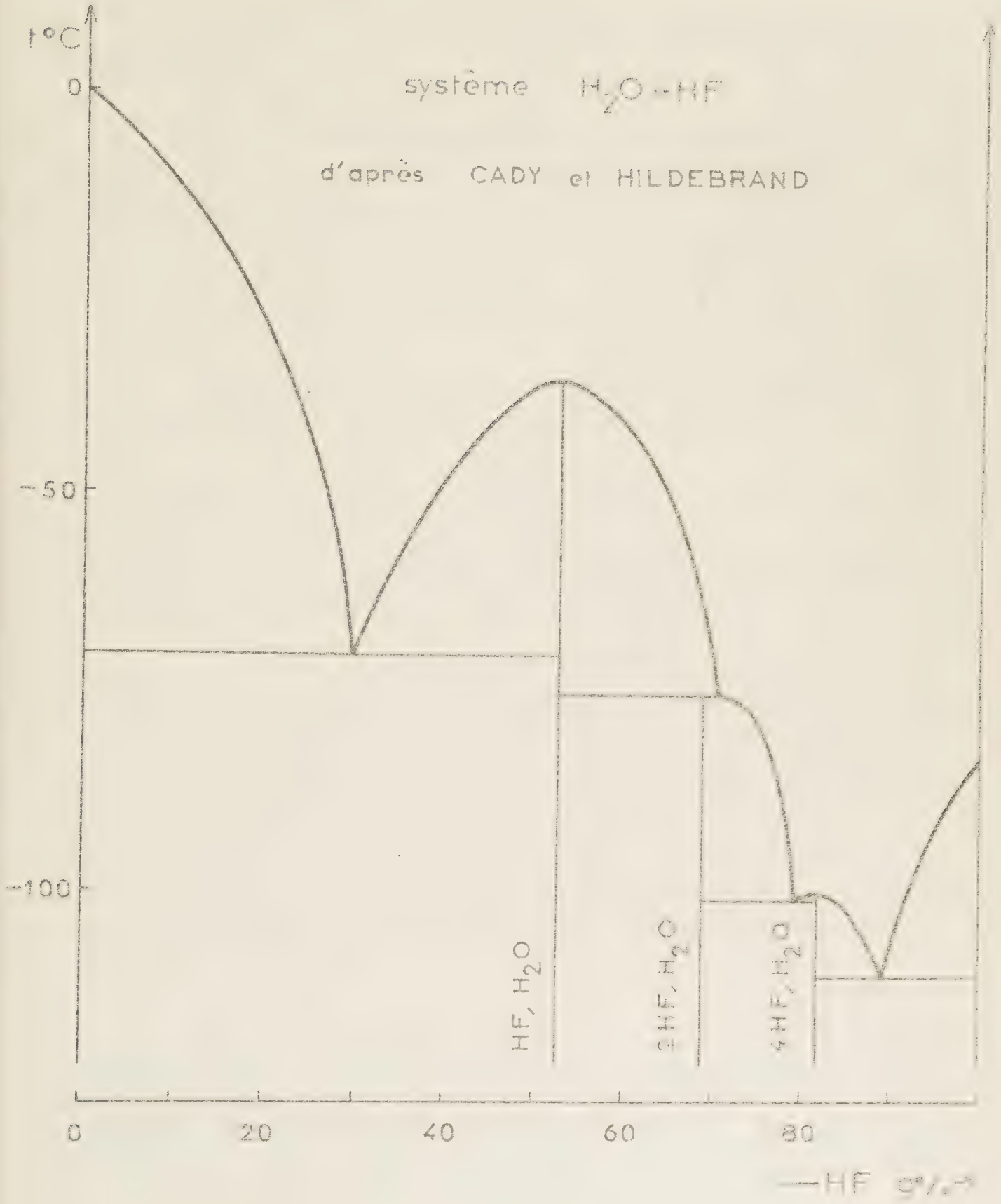
Nos résultats ont pleinement confirmé leur existence et leur stoechiométrie.

L'appareillage a été décrit au chapitre I. Le mélange est préparé dans la bombe de solubilité. La composition de l'ensemble est déterminée par pesée. Après l'avoir homogénéisé , nous avons fait subir à l'échantillon une trempe dans l'air liquide afin de réaliser une cristallisation complète. Puis, nous avons laissé remonter la température jusqu'à la valeur correspondant à l'isotherme étudiée. Après 24 h d'agitation du mélange, les phases ont été séparées et analysées.

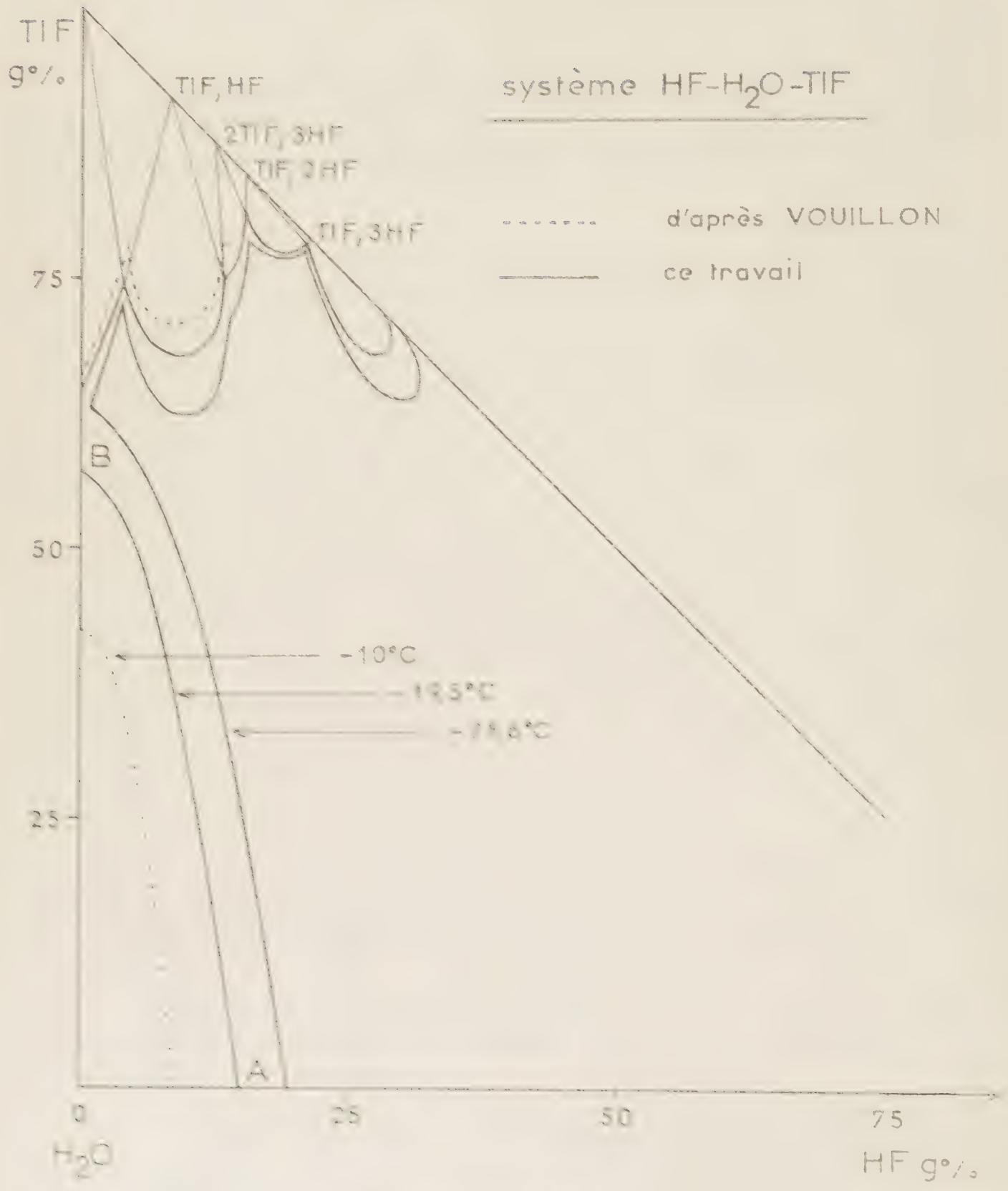
Le ternaire s'appuie sur les systèmes binaires HF-TlF et H_2O-TlF décrits précédemment, ainsi que sur le binaire HF-H_2O établi par CADY et HILDEBRAND (65) et représenté sur la figure 36.

Nous avons représenté sur la même figure 37 les isothermes que nous avons tracées à -19,5 et -28,6°C ainsi que l'isotherme à -10°C ébauchée par VOUILLON (64).

La composition d'un mélange est exprimée en pourcentages pondéraux en HF et TlF. Le repère est un triangle rectangle isocèle. Le sommet de l'angle droit correspond à l'eau pure.


t°C
0
-50
-100
système H_2O - HF
d'après CADY et HILDEBRAND
HF, H_2O
2HF, H_2O
4HF, H_2O
0
20
40
60
80
— HF g%

- Figure 1 -


TIF g°/o
système HF-H2O-TIF
TIF, HF
2TIF, 3HF
TIF, 2HF
TIF, 3HF
d'après VOUILLON
ce travail
75
50
25
B
A
-10°C
-19,5°C
-19,6°C
0
25
50
75
H2O
HF g°/o

* Au-delà de TlF,HF, nous avons pu identifier à -19,5 et -28,6°C : 2TlF,3HF ; TlF,2HF et TlF,3HF.

Au total, 6 phases solides se sont manifestées dans ce domaine de température.

Pour une meilleure description, nous avons représenté, pour les isothermes -19,5 et -28,6°C un détail de la partie la plus intéressante du diagramme.

A - ISOTHERME -19,5°C (figure 38)

Chaque fois que ceci a été possible, nous avons effectué un dosage du reste pour chacun des mélanges étudiés :

- la branche CD correspond au domaine de TlF anhydre. Celui-ci est en équilibre avec la solution saturée et TlF,HF ;
- le domaine du monofluorhydrate est limité par la courbe DE. En E, nous sommes en présence de l'équilibre invariant :

$$\text{liquide} \rightleftarrows \text{TlF,HF} + \text{2TlF,3HF}$$

- l'espèce 2TlF,3HF se manifeste le long de la courbe EF. Au point F, ce fluorhydrate est en équilibre avec le liquide et TlF,2HF ;
- le long de FG, nous observons la cristallisation de TlF,2HF. En G, il est en équilibre avec la solution saturée et TlF,3HF ;
- enfin, GH délimite le domaine d'existence du trifluorhydrate. La cristallisation de ce composé n'a pu être obtenue qu'après le recuit des mélanges à -80°C, succédant à une trempe dans l'air liquide.

Les résultats sont regroupés dans le tableau XIV et les compositions des solutions invariantes sont exprimées plus particulièrement dans le tableau XV. Pour ces dernières, certaines valeurs correspondent effectivement à un point expérimental. D'autres ont été calculées par interpolation des courbes délimitant les différents

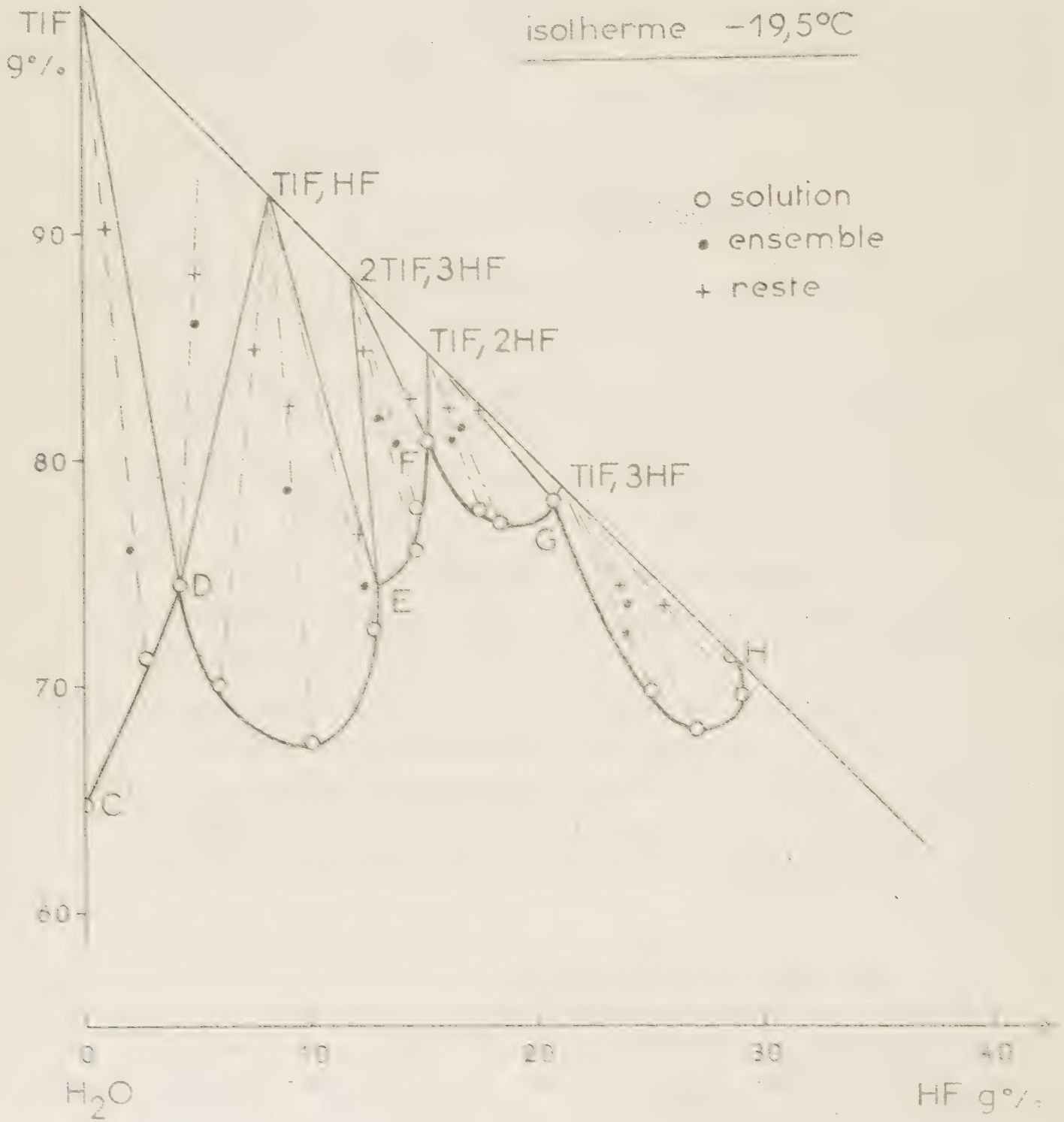

isotherme −19,5°C
TIF g°/₀
TIF, HF
2TIF, 3HF
TIF, 2HF
TIF, 3HF
o solution
• ensemble
+ reste
90
80
70
60
C
D
E
F
G
H
0
10
20
30
40
H₂O
HF g°/₀

TABLEAU XIV

Système $HF-H_2O-TlF$ Isotherme -19,5°C

Solution		Ensemble		Reste		Phases solides
TlF g%	HF g%	TlF g%	HF g%	TlF g%	HF g%	
0,0	14,8			-	-	H_2O
21,4	11,3			10,0	5,2	"
52,1	6,0	44,0	4,6	39,8	3,8	"
55,0	2,8			43,9	2,2	"
57,0	0,0			-	-	"
64,8	0,0			-	-	TlF
71,3	2,7	76,0	2,0	90,3	1,0	"
74,5	4,2	86,0	5,0	88,3	5,0	TlF + TlF,HF
70,0	6,0			84,9	7,6	TlF,HF
67,7	10,1	78,6	9,0	82,4	9,1	"
72,5	12,9	74,3	12,5	76,7	12,3	"
76,0	14,7	81,7	13,0	84,7	12,4	2TlF,3HF
77,9	14,8	80,6	13,9	-	-	"
80,8	15,2	82,0	14,0	82,6	14,5	"
77,7	17,6	80,8	16,4	82,2	16,3	TlF,2HF
77,3	18,5	81,2	16,8	82,0	16,7	"
78,1	20,9	80,8	16,4	82,2	17,6	TlF,2HF + TlF,3HF
69,7	25,1	72,3	24,0	-	-	TlF,3HF
68,0	27,1	73,6	24,0	74,4	23,8	"
69,5	29,1	-	-	73,5	25,7	"
71,3	28,7	-	-	-	-	"

domaines. En effet, nous avons rencontré, dans quelques cas, d'importantes difficultés à réaliser des ensembles de composition assez précise pour se situer à l'intérieur de triangles invariants très étroits.

TABLEAU XV

Système $HF-H_2O-TlF$ Isotherme -19,5°C

Compositions invariantes

TlF g %		HF g %	Equilibres
74,5	D	4,0	Solution ⇄ TlF + TlF,HF
74,6	E	13,4	Solution ⇄ TlF,HF + 2TlF,3HF
81,0	F	15,2	Solution ⇄ 2TlF,3HF+TlF,2HF
78,1	G	20,9	Solution ⇄ TlF,2HF+TlF,3HF

En conclusion, nous retrouvons le monofluorhydrate signalé dans la bibliographie et nous confirmons l'existence des fluorhydrates : 2TlF,3HF ; TlF,2HF ; TlF,3HF, déjà mis en évidence dans le binaire.

Par contre, malgré une étude attentive de l'ensemble du diagramme, nous n'avons pas retrouvé l'espèce $2TlH_2F_3,H_2O$ signalée par HASSEL et KRINGSTAD (62)(63).

B - ISOTHERME -28,6°C (figure 39)

L'allure générale de l'isotherme -28,6°C est très comparable à celle de l'isotherme -19,5°C. Elle fait intervenir les mêmes phases solides.

* Les points B et C de l'isotherme -19,5°C sont confondus en un point C' correspondant à l'équilibre :

$$\text{liquide} \rightleftarrows H_2O_{(glace)} + TlF$$

En effet, la coupe ternaire a été faite à une température inférieure à celle de l'eutectique binaire H_2O-TlF.

* Les points D', E', F' et G' sont les homologues de D, E, F, et G.

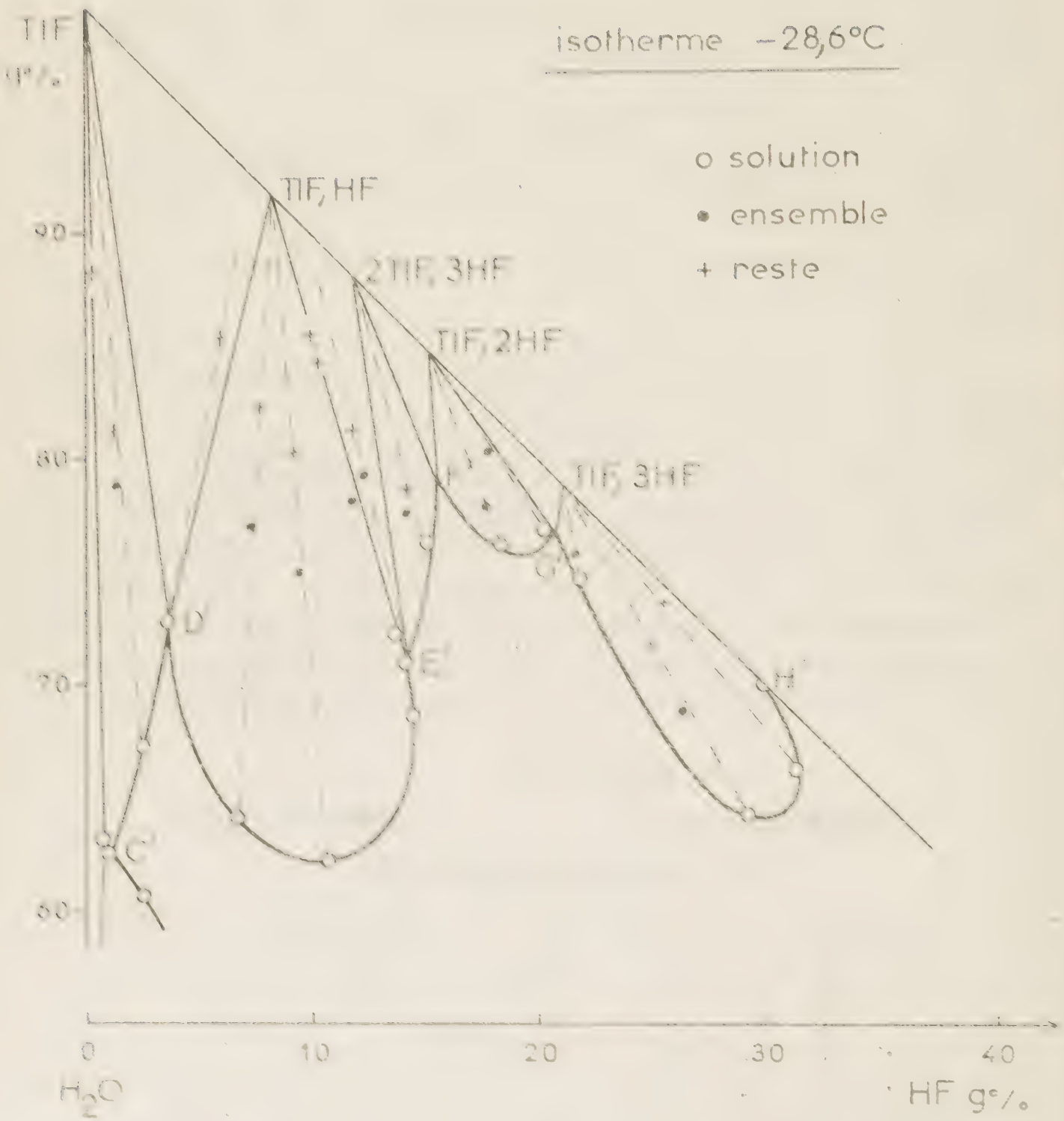
* Cette coupe ternaire, malgré l'abaissement de température d'environ 10°C par rapport à la précédente n'a pas facilité la détermination des points invariants et plus particulièrement de F' et G'. En effet, si on peut noter l'accroissement important du triangle invariant correspondant à E' par rapport à celui de E, il n'en est pas de même pour les triangles correspondant à F' et G'. Ceci doit se traduire dans le diagramme polythermique par une représentation très verticale des lignes invariantes correspondantes. En conséquence, les compositions invariantes de F' et G', dans le tableau XVI, sont encore le résultat d'interpolation des courbes de liquidus.

TABLEAU XVI

Système HF-H_2O-TlF — Isotherme -28,6°C

Compositions invariantes

TlF g %		HF g %	Equilibres
63,0	C'	1,0	solution ⇄ H_2O + TlF
72,9	D'	4,0	solution ⇄ TLF + TlF,HF
71,0	E'	14,2	solution ⇄ TlF,HF + 2TlF,3HF
79,0	F'	15,6	solution ⇄ 2TlF,3HF+TlF,2HF
77,2	G'	21,0	solution ⇄ TlF,2HF + TlF,3HF


TlF
g°/o
isotherme −28,6°C
o solution
• ensemble
+ reste
TlF, HF
2TlF, 3HF
TlF, 2HF
TlF, 3HF
90
80
70
60
D
E'
H'
C'
0
10
20
30
40
H_2O
HF g°/o

Avec l'abaissement de température, l'étendue des domaines de TlF,HF et TlF,3HF relativement à celle de 2TlF,3HF et TlF,2HF est devenue très importante (Tableau XVII).

En conclusion, six phases solides se sont manifestées dans le tracé des isothermes -28,6°C et -19,5°C du système ternaire HF-H_2O-TlF. Ce sont : $H_2O_{(glace)}$, TlF ; TlF,HF ; 2TlF,3HF ; TlF,2HF ; et TlF,3HF.

L'existence et la stoechiométrie des fluorhydrates déjà établies dans le binaire se trouvent donc entièrement confirmées. Par contre, l'existence d'un composé, tel que $2TlH_2F_3,H_2O$ signalé dans la littérature paraît très peu probable.

TABLEAU XVII

Système $HF-H_2O-TlF$ Isotherme -28,6°C

Solution		Ensemble		Reste		Phases solides
TlF g%	HF g%	TlF g%	HF g%	TlF g%	HF g%	
0,0	19,4	-	-	-	-	H_2O
29,4	13,0	23,0	10,0	19,7	8,7	"
53,8	7,2	-	-	31,6	3,6	"
60,7	2,5	50,8	1,9	42,3	1,7	"
62,7	1,0	54,0	0,8	45,7	0,8	"
63,3	0,7	-	-	88,3	0,3	TlF
67,3	2,5	78,8	1,4	81,3	1,3	"
72,9	4,0	-	-	85,4	6,0	TlF + TlF,HF
64,1	6,7	77,0	7,4	82,3	7,7	TlF,HF
62,2	10,8	75,0	9,5	80,3	9,3	"
68,6	14,6	78,1	11,9	85,5	10,0	"
72,3	13,8	-	-	84,2	10,4	TlF,HF métastable
71,0	14,2	79,2	12,4	81,3	11,9	TlF,HF+2TlF,3HF
76,2	15,2	77,6	14,2	78,6	14,2	2TlF,3HF
76,8	18,4	77,9	17,6	-	-	TlF,2HF
76,9	20,4	80,3	17,9	-	-	"
74,6	22,0	76,0	22,0	-	-	TlF,3HF
64,2	29,2	68,8	26,4	71,8	25,0	"
66,2	31,4	-	-	73,6	25,6	"
70,0	30,0	-	-	-	-	"

C H A P I T R E V

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES PHASES EN EQUILIBRE

Notations

C_i	constituant i de la phase liquide
C_r	constituant r
γ_i^l	facteur d'activité du constituant i dans la phase liquide
γ_r^s	facteur d'activité du constituant r dans la phase solide
$\Delta \bar{H}_r$	variation de l'enthalpie molaire partielle du constituant r au cours du changement de phase solide → liquide
μ_i	potentiel chimique molaire du constituant i dans la phase considérée
ν_i	coefficient stoechiométrique du constituant i dans l'équation de dissociation $C_r \rightleftarrows \sum_i \nu_i C_i$
x	fraction molaire globale du sel dans la phase liquide
x_i	fraction molaire du constituant i dans la phase liquide
y	fraction molaire globale du sel dans la phase solide
y_r	fraction molaire du constituant r dans la phase solide
T_B	température de fusion du sel anhydre (constituant B)
T_A	température de fusion du constituant A (eau ou acide fluorhydrique)
a_r	activité du constituant r dans la phase considérée.
ΔH_r^+	variation de l'enthalpie molaire du constituant r pris dans un état de référence au cours d'un changement de phase solide → liquide

---

Nous avons essayé, à partir des résultats expérimentaux d'obtenir des relations semi-empiriques permettant d'atteindre, si l'accord entre les hypothèses de calcul et l'expérience est convenable, les grandeurs thermodynamiques du système telles que enthalpie de fusion, coefficient d'activité etc...

Dans ce travail, nous nous sommes limités à l'étude des phases terminales.

* Conditions générales de l'équilibre entre deux phases d'un système binaire A-B. Etude à pression constante

Pour un constituant C_r, la condition d'équilibre entre deux phases l (liquide) et s (solide) conduit, le long de la courbe d'équilibre monovariant, à la relation :

$$[1] \qquad d\frac{\mu^l}{T} = d\frac{\mu^s}{T}$$

c'est à dire à :

$$[2] \qquad d\mathrm{Ln}a_r^l - d\mathrm{Ln}a_r^s = -\frac{\Delta H_r^+}{R}\, d\frac{1}{T}$$

$$[3] \qquad d\mathrm{Ln}x_r - d\mathrm{Ln}y_r + \frac{\partial \mathrm{Ln}\gamma_r^l}{\partial x}\, dx - \frac{\partial \mathrm{Ln}\gamma_r^s}{\partial y}\, dy = -\frac{\Delta \bar{H}_r}{R}\, d\frac{1}{T}$$

Si le constituant C_r subit une dissociation dans l'une ou l'autre des phases (l par exemple) suivant la réaction :

$$C_r \rightleftarrows \sum_i \nu_i C_i$$

la relation [3] s'écrit :

$$[4] \qquad \sum_i \nu_i d\mathrm{Ln}x_i - d\mathrm{Ln}y_r + \sum_i \nu_i \frac{\partial \mathrm{Ln}\gamma_i^l}{\partial x}\, dx - \frac{\partial \mathrm{Ln}\gamma_r^s}{\partial y}\, dy = -\frac{\Delta \bar{H}_r}{R}\, d\frac{1}{T}$$

soit, en posant $\sum_i \nu_i \mathrm{Ln}\gamma_i^l = \mathrm{Ln}\Gamma$:

$$[5] \qquad \sum_i \nu_i d\mathrm{Ln}x_i - d\mathrm{Ln}y_r + \frac{\partial \mathrm{Ln}\Gamma}{\partial x} dx - \frac{\partial \mathrm{Ln}\gamma_r^s}{\partial y} dy = - \frac{\Delta \bar{H}_r}{R} d\frac{1}{T}$$

Cette expression générale se simplifie dans le cas où l'une des phases (s par exemple) est stoechiométrique :

$$[6] \qquad \Sigma_i \nu_i d\mathrm{Ln}x_i + \frac{\partial \mathrm{Ln}\Gamma}{\partial x} dx = - \frac{\Delta \bar{H}_r}{R} d\frac{1}{T}$$

* Application aux systèmes étudiés

Pour exploiter les relations [3][5] et [6], nous avons formulé un certain nombre d'hypothèses :

- les binaires étudiés faisant intervenir une solution d'électrolyte fort, on peut admettre que les sels sont totalement dissociés en ions dans la phase liquide ;
- les ions sont en général solvatés. Dans une première approximation, nous négligerons ce phénomène.

. Concentration des individus physico-chimiques

Les seuls individus physico-chimiques présents dans la solution sont, en tenant compte des hypothèses précédentes : le cation Tl^+, l'anion X^- (X^- sera F^-, NO_3^-, $CH_3CO_2^-$ ...) ; le constituant A (eau). Le cas où le solvant est le fluorure d'hydrogène est beaucoup plus complexe (15).

Dans ces conditions, pour une composition x en TlX, les fractions molaires des constituants sont :

$$[7] \qquad x_{Tl^+} = x_{X^-} = \frac{x}{1+x}$$

$$[8] \qquad x_A = \frac{1-x}{1+x}$$

◦ Equation des courbes de liquidus

Le premier membre des équations [3][4][5] et [6] ne dépend que de la fraction molaire globale de TlX dans les phases s et l et prend une forme différente suivant le domaine de cristallisation étudié.

◦ Courbe de liquidus relative au composé TlX

En remplaçant x_i par son expression en fonction de x, le composé TlX étant stoechiométrique, la relation [6] devient :

$$[9] \qquad d\mathrm{Ln}\frac{x^2}{(1+x)^2} + \frac{\partial \mathrm{Ln}\Gamma_{TlX}}{\partial x}dx = -\frac{\Delta\bar{H}_{TlX}}{R}\,d\,\frac{1}{T}$$

L'intégration de l'équation [9] entre $x_o=1$ (TlX pur) et x (mélange étudié) conduit à :

$$[10] \qquad \mathrm{Ln}\frac{4x^2}{(1-x)^2} + \int_{x_o=1}^{x} \frac{\partial \mathrm{Ln}\Gamma_{TlX}}{\partial x}dx = -\int_{T_o}^{T} \frac{\Delta\bar{H}_{TlX}}{R}\,d\left(\frac{1}{T}\right)$$

◦ Courbe de liquidus relative à une phase terminale non stoechiométrique

La relation générale [5] devient, après intégration :

$$[11] \qquad \mathrm{Ln}\frac{4x^2}{(1+x)^2} - \mathrm{Ln}y + \int_{x_o=1}^{x} \frac{\partial \mathrm{Ln}\Gamma}{\partial x}dx - \int_{y_o=1}^{y} \frac{\partial \mathrm{Ln}\gamma_r^s}{\partial y}dy = -\frac{\Delta\bar{H}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_B}\right)$$

. Courbe de liquidus du constituant A (glace ou fluorure d'hydrogène suivant le cas)

Si la phase solide est constituée par A pur :

$$[12] \qquad d\mathrm{Ln}\,\frac{1-x}{1+x} + \frac{\partial \mathrm{Ln}\gamma_A^1}{\partial x}\,dx = -\frac{\Delta\bar{H}_A}{R}\cdot d\,\frac{1}{T}$$

soit :

$$[13] \qquad \mathrm{Ln}\,\frac{1-x}{1+x} + \int_{x_o=0}^{x} \frac{\partial \mathrm{Ln}\gamma_A^1}{\partial x}\,dx = -\frac{\Delta\bar{H}_A}{R}\cdot\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_A}\right)$$

Dans toutes ces relations, nous avons admis que l'intervalle d'étude était suffisamment petit pour que l'on puisse identifier le long des courbes de liquidus des phases terminales, $\Delta\bar{H}$ à l'enthalpie de fusion de l'espèce pure.

* Résultats

- Système $TlX-H_2O$

Nous avons tracé les courbes $\sum_i \nu_i \mathrm{Ln}x_i$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour les branches relatives au sel anhydre. Une comparaison entre les tangentes théorique et expérimentale au point $x_o=1$ a permis de mettre en évidence les points suivants :

. Dans le cas du système $TlNO_3-H_2O$:

la tangente théorique, tracée à partir de la valeur $\Delta H° = 2290$ cal.mole^{-1} (66) coïncide avec la tangente expérimentale. Il n'y a donc pas de solution solide terminale sensible. Sur la figure 40, le vecteur AB a pour module :

$$\mathrm{Ln}\,\frac{\Gamma(xT)}{\Gamma(x_oT)}$$

Quelques valeurs sont rassemblées dans le tableau XVIII.

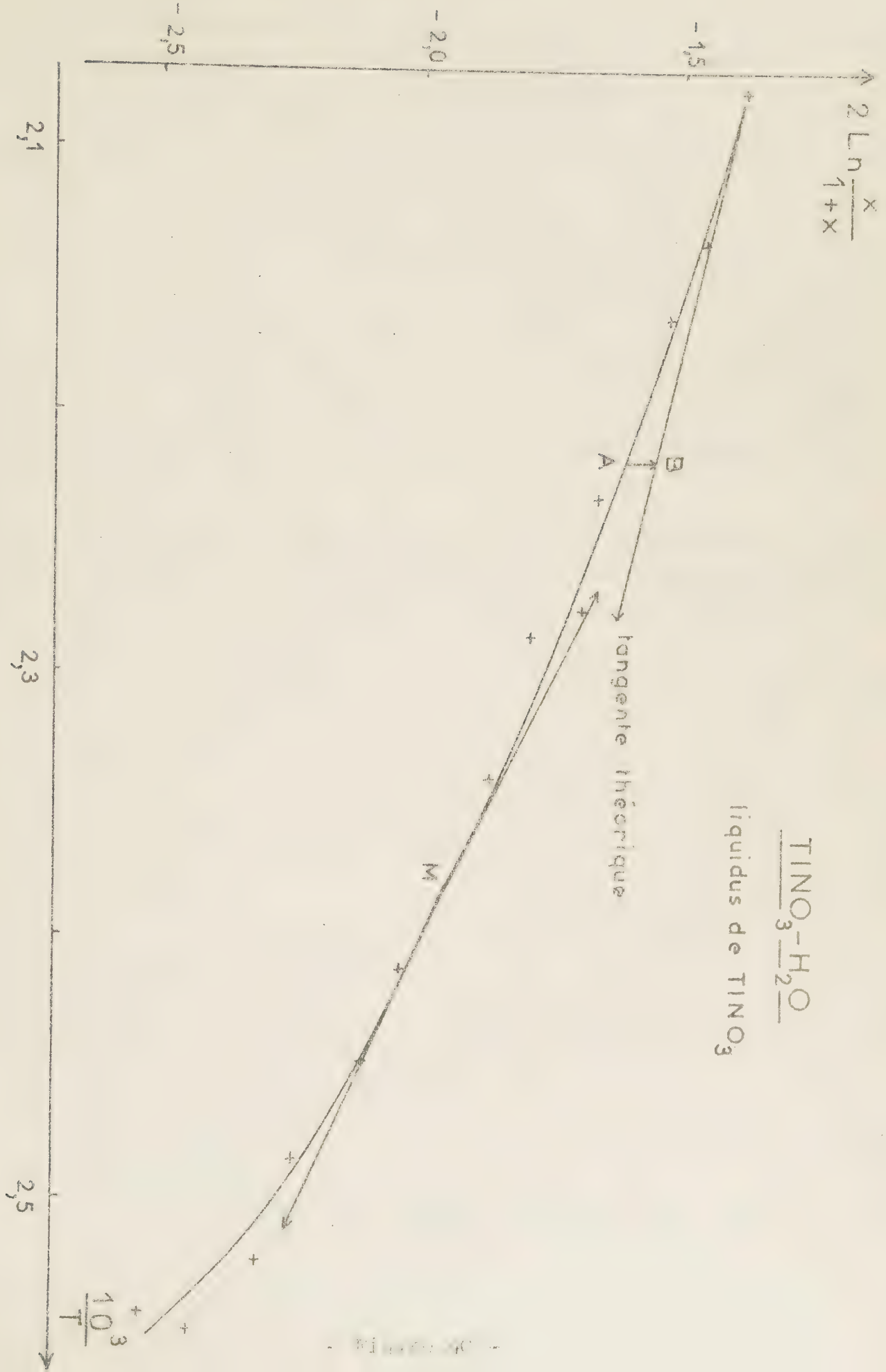

$2 \ln \frac{x}{1+x}$
- 1,5
- 2,0
- 2,5
2,1
2,3
2,5
$\frac{10^3}{T}$
A
B
M
tangente théorique
$TlNO_3 - H_2O$
liquidus de $TlNO_3$

TABLEAU XVIII

Système $TlNO_3$-H_2O

$\text{Ln}\,\frac{\Gamma(xT)}{\Gamma(x_oT)}$ le long du liquidus relatif au sel anhydre

T°C	195	176,2	166	156,2
x_{TlNO_3}	0,9307	0,8158	0,7502	0,6821
$\text{Ln}\,\frac{\Gamma(xT)}{\Gamma(x_oT)}$	0	-0,0400	-0,0780	-0,1300
$\frac{\Gamma(xT)}{\Gamma(x_oT)}$	1	0,9608	0,9250	0,8781

Le nitrate thalleux présente plusieurs formes allotropiques. La relation [9] appliquée aux variétés α et β permet d'écrire au point de transition M :

• pour le liquidus de $TlNO_3^{\alpha}$

$$[14] \qquad -\frac{\Delta\bar{H}^{(\alpha)}}{R} = \left(\frac{\partial \text{Ln}\left(\frac{x^{(\alpha)}}{1+x^{(\alpha)}}\right)^2}{\partial\ \frac{1}{T}}\right)_M = p^{(\alpha)}$$

• pour le liquidus de $TlNO_3^{\beta}$

$$[15] \qquad -\frac{\Delta\bar{H}^{(\beta)}}{R} = \left(\frac{\partial \text{Ln}\left(\frac{x^{(\beta)}}{1+x^{(\beta)}}\right)^2}{\partial\ \frac{1}{T}}\right)_M = p^{(\beta)}$$

d'où :

$$[16] \qquad p^{(\beta)} - p^{(\alpha)} = -\frac{\Delta\bar{H}^{(\beta)} - \Delta\bar{H}^{(\alpha)}}{R} = -\frac{\Delta\bar{H}^{\beta\alpha}}{R}$$

La comparaison des pentes des tangentes au point M a permis à partir de la relation [16] une détermination approchée de l'enthalpie molaire partielle de transition $\Delta\bar{H}^{\alpha\beta}$

$\Delta\bar{H}^{\beta\alpha}_{TlNO_3} = -441$ cal — valeur obtenue à partir des courbes $\sum_i \nu_i \mathrm{Ln}x_i = f(\frac{1}{T})$

$\Delta\bar{H}^{\beta\alpha}_{TlNO_3} = -907$ cal — détermination calorimétrique (67)

L'écart important que l'on constate entre ces valeurs peut mettre en cause :

- l'écart à l'idéalité qui entraînera une différence entre les valeurs de l'enthalpie molaire partielle de transition et l'enthalpie molaire de transition de l'espèce pure ;

- la stoechiométrie des phases solides en équilibre avec le liquide. Cette dernière hypothèse est cohérente avec les résultats expérimentaux puisque la température de transition de $TlNO_3$ est inférieure de 1,5°C environ à celle du palier de transition observé avec les solutions riches en nitrate thalleux.

Dans ces conditions, le diagramme doit être modifié comme ci-contre

La forme haute température α doit être stoechiométrique sur une grande partie du domaine de cristallisation comme le prouve la coïncidence entre la tangente limite à la courbe $\sum_i \nu_i \mathrm{Ln}x_i$ et la tangente théorique.

. Dans le cas du système TlH_2PO_4-H_2O :

l'écart à l'idéalité est assez faible. Comme précédemment, le module du vecteur AB permettrait de chiffrer cet écart. A partir de la valeur de la pente de la tangente au point x=1, nous avons déduit une valeur approchée de l'enthalpie de fusion du phosphate de thallium (figure 41).

$$\Delta H_{TlH_2PO_4} = 6,0 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Cette mesure indirecte de l'enthalpie de fusion du phosphate de thallium a d'autant plus d'intérêt que la détermination par calorimétrie s'avère difficile. En effet, à 190°C, température de fusion, le dihydrogénoorthophosphate de thallium se décompose en hydrogénopyrophosphate.

. Dans le cas du système $TlCH_3CO_2$-H_2O (figure 42)

la courbe $\sum_i \nu_i Lnx_i = f(\frac{1}{T})$ est une droite.

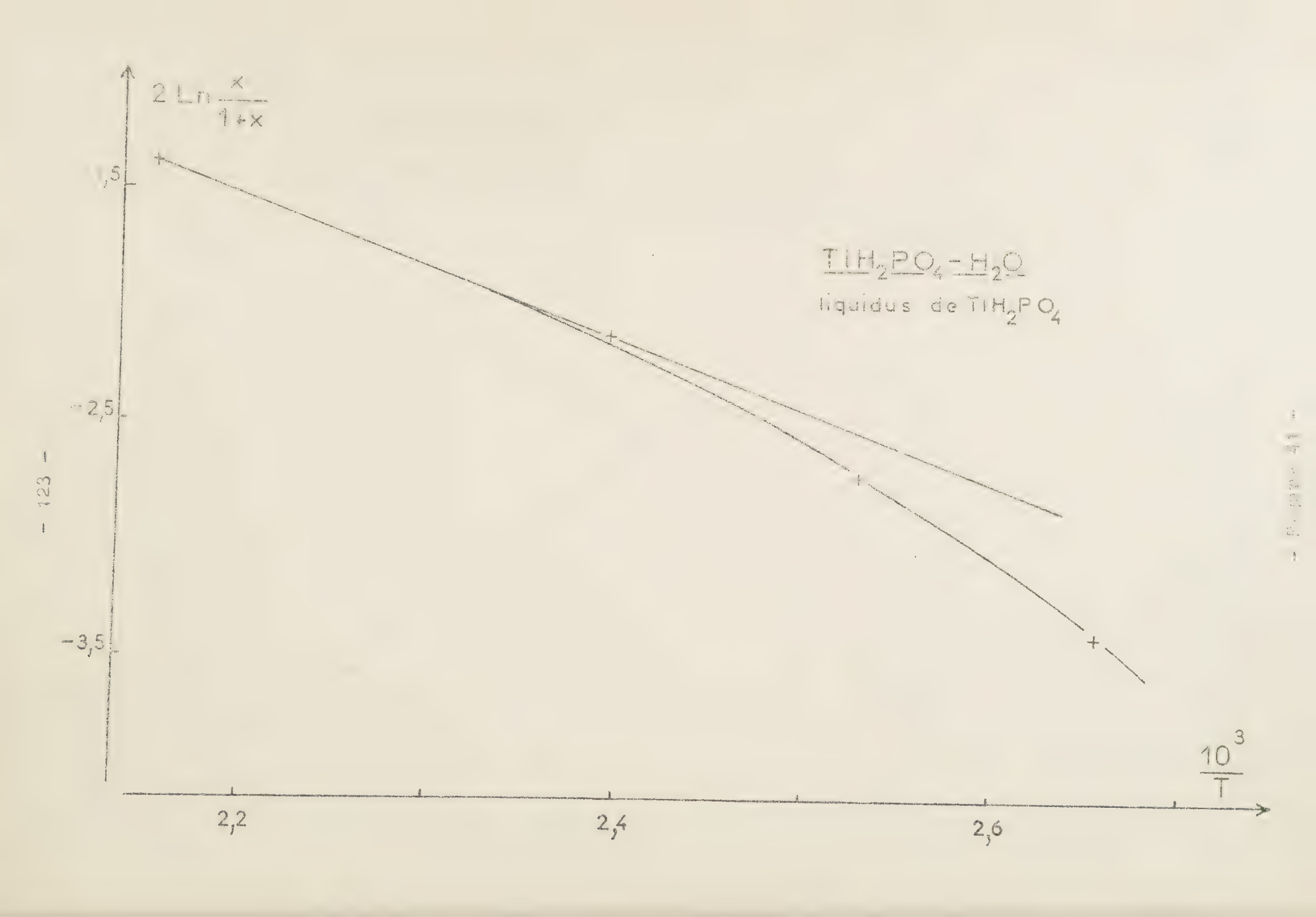
La variation de $Ln \frac{x^2}{(1+x)^2}$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est linéaire ce qui laisse supposer un comportement idéal pour la solution.

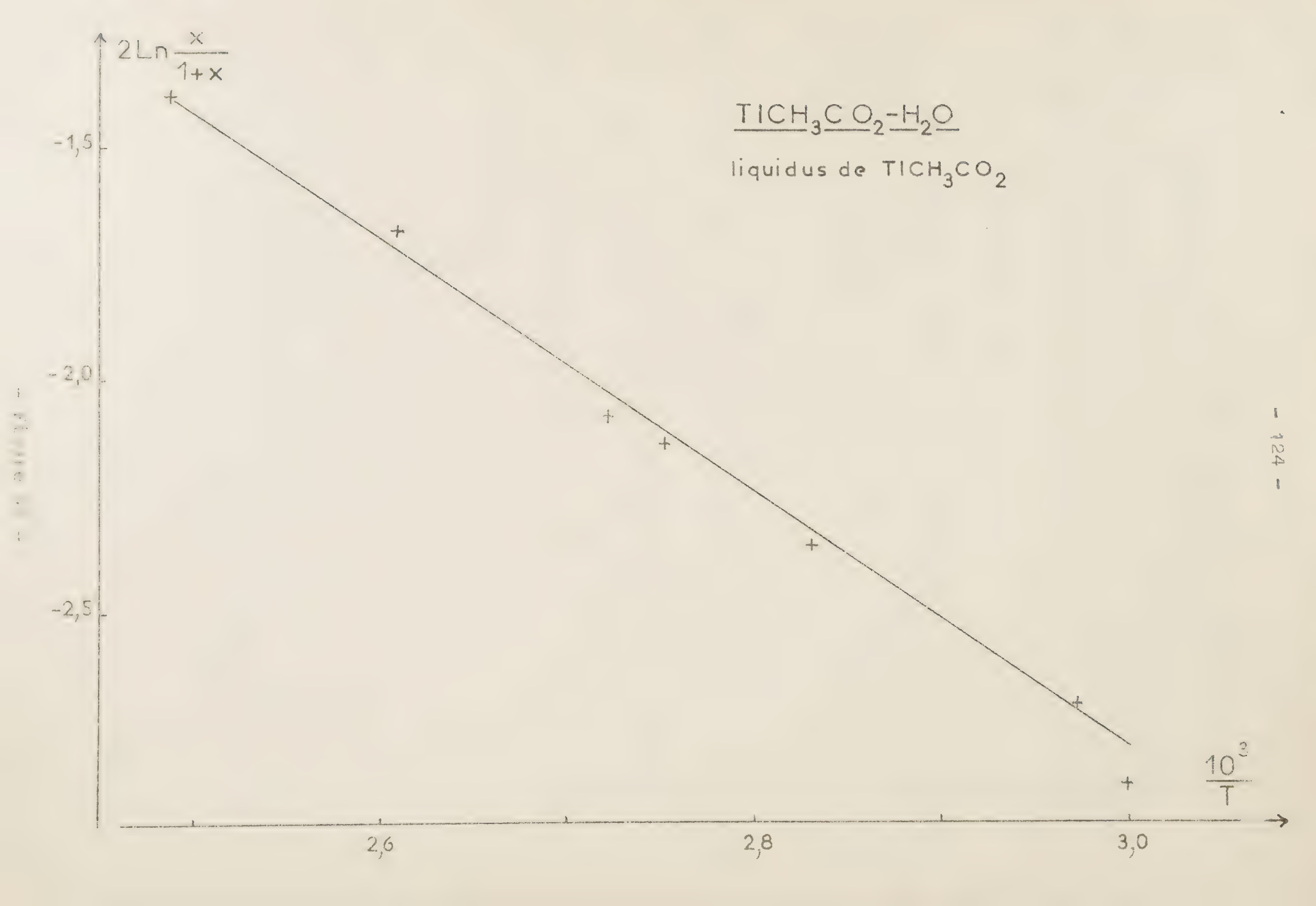
L'enthalpie de fusion de l'acétate de thallium a été déduite ; elle a pour valeur :

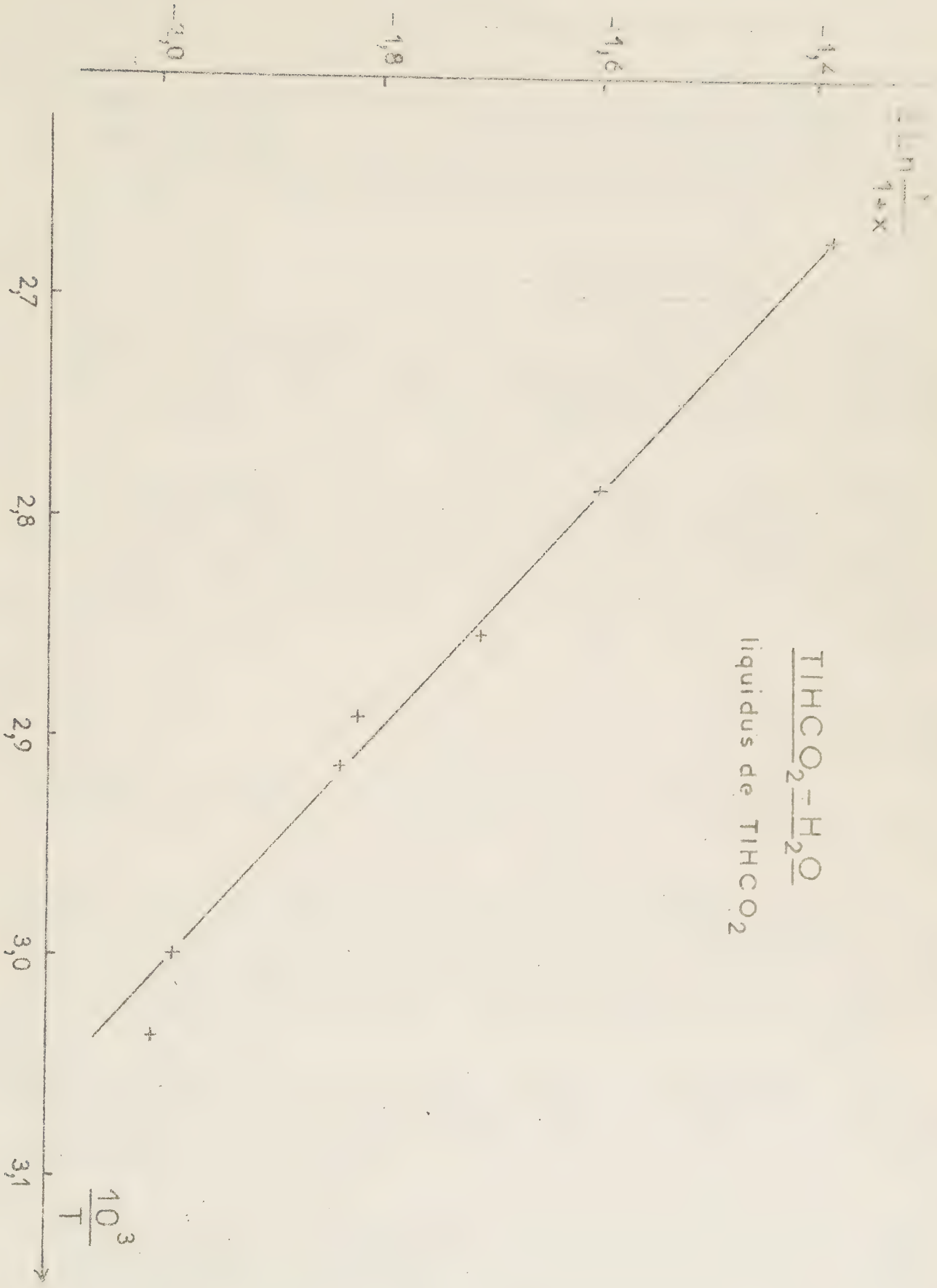
$$\Delta H_{TlCH_3CO_2} = 5,3 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

. Dans le cas du système $TlHCO_2$-H_2O (figure 43)

la courbe $\sum_i \nu_i Lnx_i = f(\frac{1}{T})$ est encore une droite. Cependant, l'étude expérimentale a montré que le formiate thalleux subissait une transformation allotropique à 3°C environ de la fusion. Dans ces conditions, les données expérimentales déduites de la courbe $\sum_i \nu_i Lnx_i = f(\frac{1}{T})$ sont relatives à la forme basse température dont l'enthalpie de fusion calculée est $\Delta H_{TlHCO_2} = 3,6 \text{ kcal.mole}^{-1}$.


2 Ln x/(1+x)
-1,5
-2,5
-3,5
TlH2PO4 - H2O
liquidus de TlH2PO4
10^3/T
2,2
2,4
2,6


$2\,Ln\,\frac{x}{1+x}$
$TlCH_3CO_2-H_2O$
liquidus de $TlCH_3CO_2$
-1,5
-2,0
-2,5
2,6
2,8
3,0
$\frac{10^3}{T}$


TlHCO2 - H2O
liquidus de TlHCO2
ln 1/1+x
-1,4
-1,6
-1,8
-2,0
2,7
2,8
2,9
3,0
3,1
10^3/T

- Figure 43 -

. Dans le cas du système Tl_2CO_3-H_2O :

nous rencontrons des difficultés particulières du fait de l'existence au voisinage de la fusion de Tl_2CO_3 d'une transition entre deux variétés allotropiques. Dans ces conditions, un calcul de pente limite ne peut donner aucune information sur les propriétés du système.

. Le système TlF-H_2O :

il a déjà été publié (58) ; l'étude de la branche de glace met en évidence en première approximation le comportement très proche de l'idéalité des solutions aqueuses diluées de TlF (figure 44).

La courbe $\sum_i \nu_i Lnx_i = f(\frac{1}{T})$ (figure 45), relative au sel anhydre, confirme l'existence d'une phase terminale non stoechiométrique. Par une méthode graphique (64), en supposant un comportement idéal pour le liquide et le solide, nous avons déterminé point par point le solidus.

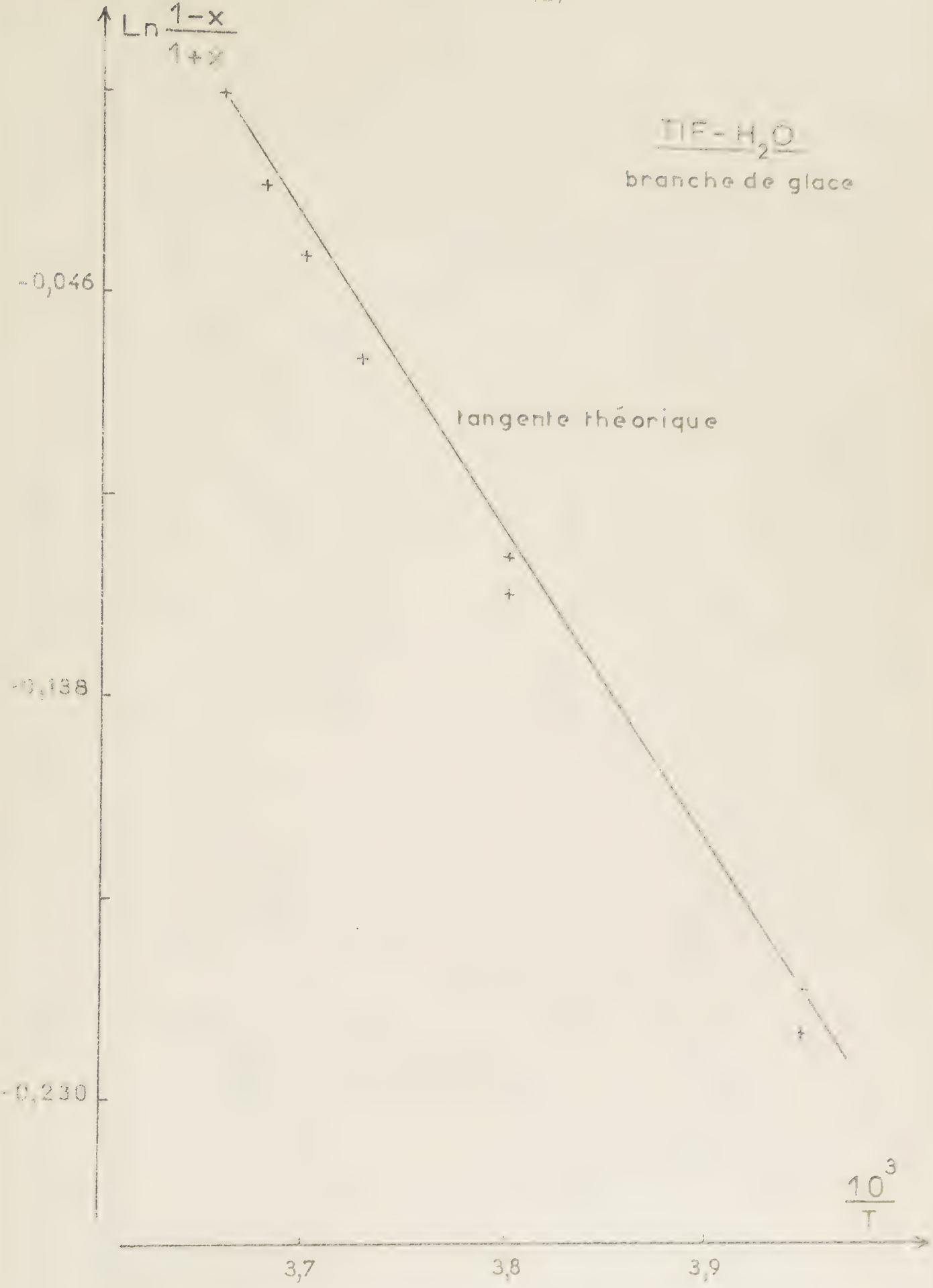
- Le système TlF-HF

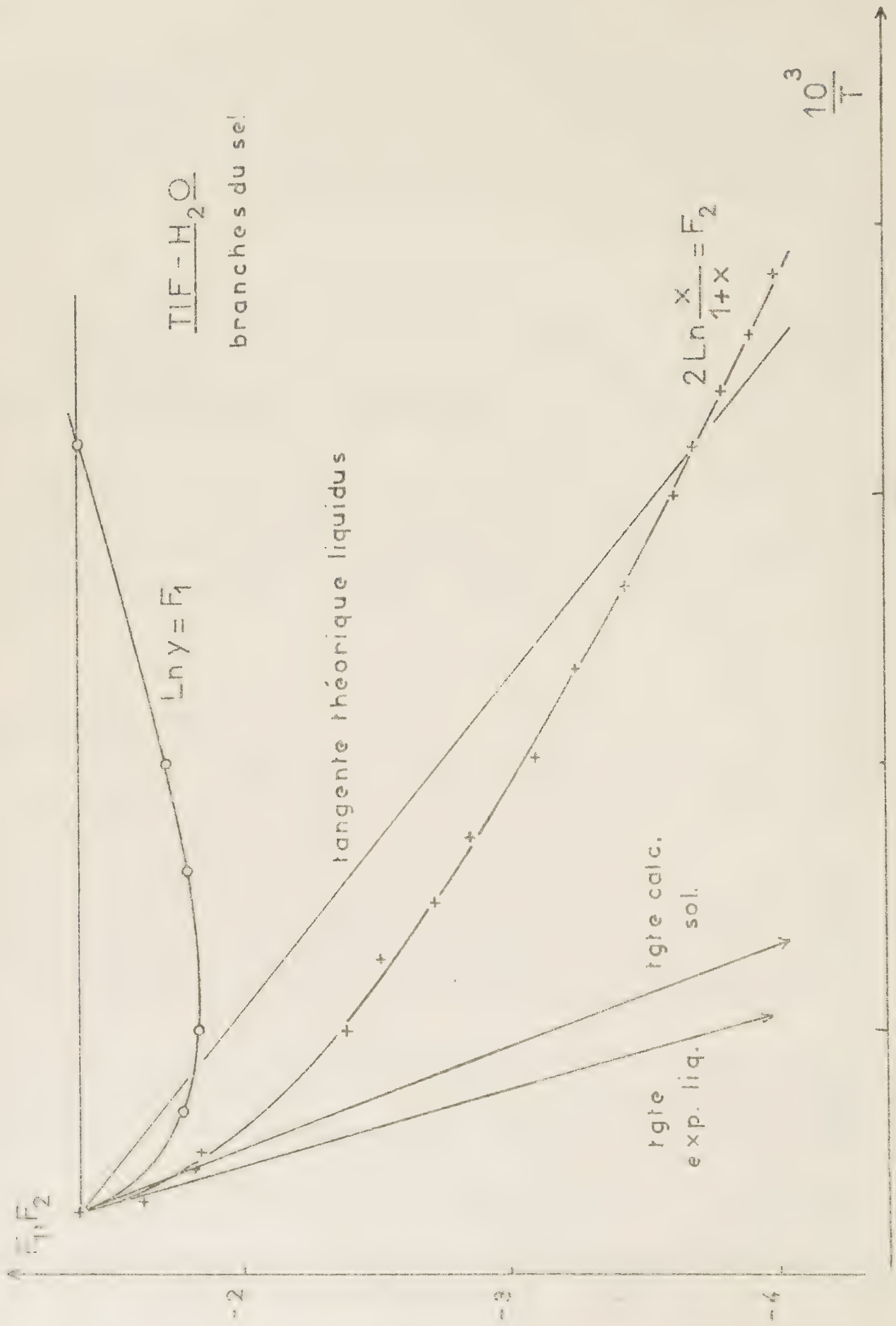
L'exploitation thermodynamique du diagramme est très difficile ; en effet :

. les individus physico-chimiques présents dans la solution ne sont certainement pas uniquement Tl^+, F^- et HF en raison de la solvatation des ions F^-, conduisant à HF_2^- très stable et, pour des solutions suffisamment diluées à des solvates plus riches en HF (15).

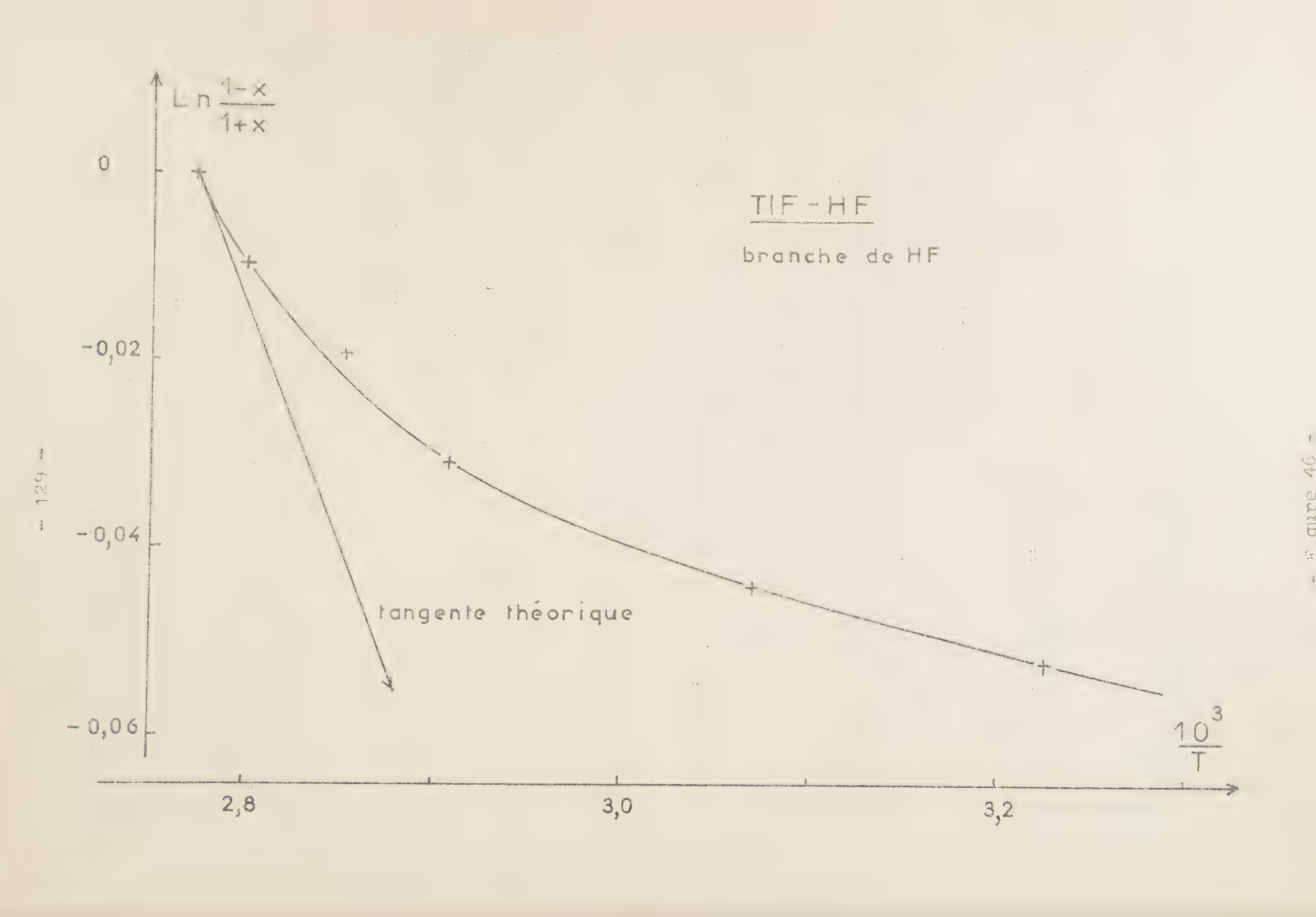
. en outre, les mesures n'ont pu être conduites, en raison des difficultés expérimentales, que jusqu'à 200°C et les résultats concernant la branche de liquidus de TlF ont dû être extrapolées.

Pour la branche de liquidus de HF (figure 46), la pente limite coïncide avec la pente théorique déduite de l'enthalpie de fusion $\Delta H_{HF} = 1 Kcal.mole^{-1}$ (18), mais on observe très vite des écarts considérables par rapport à l'idéalité.


Ln 1-x / 1+x
HF - H2O
branche de glace
-0,046
tangente théorique
-0,138
-0,230
10^3 / T
3,7
3,8
3,9


TlF - H2O
branches du sel
Ln γ = F1
tangente théorique liquidus
2 Ln x/(1+x) = F2
tgte exp. liq.
tgte calc. sol.
F1, F2
-2
-3
-4
2,0
3,0
10^3/T

- Figure 45 -


Ln (1-x)/(1+x)
0
-0,02
-0,04
-0,06
TIF - HF
branche de HF
tangente théorique
10^3/T
2,8
3,0
3,2

L'application de la relation [6] aux phases intermédiaires est encore plus difficile. Comme on ne peut pas expliciter le terme

$$\int_{x_o}^{x} \frac{\partial \mathrm{Ln}\Gamma}{\partial x}\, dx$$

nous avons essayé de traduire les équilibres liquide ⇄ solide à partir de modèles simples déjà décrits (15). Les calculs ont été effectués sur TlF,3HF qui présente une fusion congruente et un large domaine de cristallisation.

Premier modèle

- la solution ne contient que du monomère,
- TlF est complètement dissocié dans le liquide,
- les coefficients d'activité varient peu avec la température et la composition au voisinage de la stoechiométrie de TlF,3HF,
- les ions ne sont pas solvatés.

Ces hypothèses constituent une base de départ simple mais ne traduisent certainement pas la réalité.

Si on appelle $Y_n(x)$ la quantité $\sum_i \nu_i \mathrm{Ln}x_i$, l'intégrale de l'équation [6] peut s'écrire :

$$Y_n(x) - Y_n(x_o) = -\int_{T_o}^{T} \frac{\Delta \bar{H}_r}{R}\, d\,\frac{1}{T} - \mathrm{Ln}\,\frac{\Gamma}{\Gamma_o}$$

La limite d'intégration T_o et la composition x_o sont choisies de façon à se rapporter à la fusion congruente de l'espèce. Dans ces conditions :

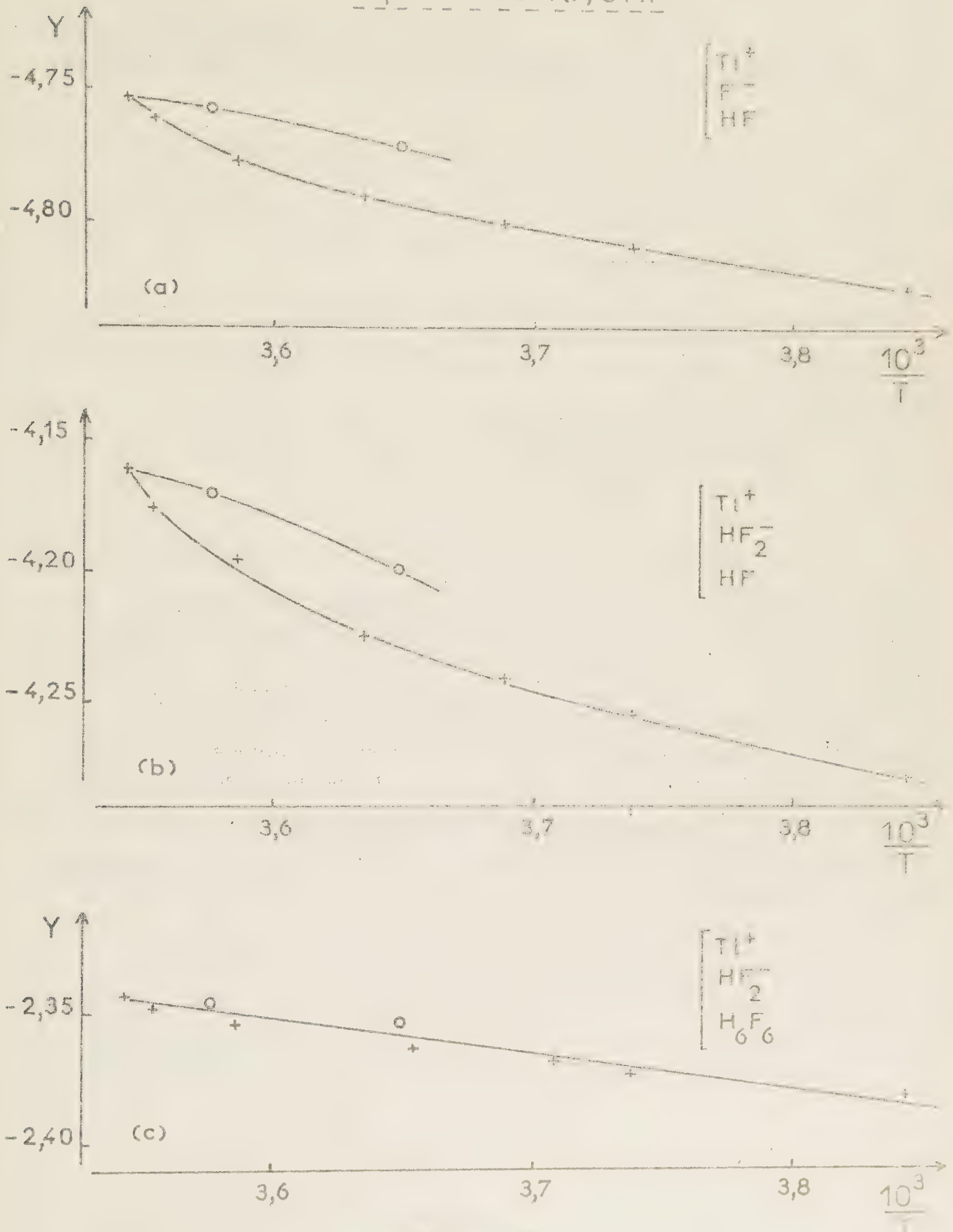
$$Y_n(x) = \mathrm{Ln}\,\frac{x^2(1-x)^3}{(1+x)^5}$$

$$x_o = \frac{1}{n+1} \qquad ; \qquad Y_n(x_o) = \mathrm{Ln}\,\frac{n^n}{(n+2)^{n+2}}$$

L'équation du liquidus est alors :

$$Y_n(x) = \frac{\mathrm{Ln}x^2(1-x)^3}{(1+x)^5} = -\int_{T_o}^{T} \frac{\Delta \bar{H}_r}{R}\, d\,\frac{1}{T} + K \qquad \text{(figure 47a)}$$

liquidus de TlF, 3HF



Deuxième modèle

Les trois premières hypothèses précédentes restent valables, mais nous envisageons, en outre, une solvatation des ions fluorure en HF_2^-

$$Y_n(x) = Lnx^2\ (1-2x)^2 = f\ (\tfrac{1}{T}) \qquad \text{(figure 47b)}$$

Troisième modèle

Nous supposerons maintenant que HF se trouve entièrement polymérisé en $(HF)_6$, les autres hypothèses du deuxième modèle étant maintenues :

$$Y_n(x) = Ln\ \frac{(6x)^2(1-2x)^{1/3}}{(1+10x)^{7/3}} = f\ (\tfrac{1}{T}) \qquad \text{(figure 47c)}$$

Les résultats obtenus en reportant les différentes valeurs de Y_n en fonction de $\frac{1}{T}$ montrent que l'on obtient deux branches de courbes pour les domaines de liquidus situés de part et d'autre de la fusion de TlF,3HF. Cela peut être interprété comme une conséquence de l'association du solvant car l'hypothèse de solvatation des ions F^- ne conduit à aucune amélioration des résultats. Par contre, les points s'alignent beaucoup mieux lorsque nous supposons une polymérisation en hexamère. Il est évident que l'hypothèse de polymérisation de HF en $(HF)_6$ n'est qu'une hypothèse simplificatrice. Mais le troisième modèle permet d'expliquer un phénomène de façon beaucoup plus satisfaisante.

C O N C L U S I O N

Nous avons tracé intégralement le diagramme des équilibres liquide-solide de quelques systèmes $A^-Tl^+-H_2O$, A^- étant : NO_3^-, $CH_3CO_2^-$, HCO_2^-, $H_2PO_4^-$, F^-, ainsi que $Tl_2CO_3-H_2O$.

Ce sont tous des systèmes simples à eutectique. Aucun hydrate ne se manifeste.

La branche supérieure de la courbe de liquidus correspondant au sel anhydre présente toujours une concavité dirigée vers le haut qui la rapproche du solidus. Dans certains cas, cette concavité se manifeste à la suite d'un point d'inflexion lié ou non à la présence d'un palier de transformation.

Ces deux derniers résultats traduisent la faible affinité des sels de thallium pour l'eau.

Les sels anhydres ont fait eux-mêmes l'objet d'une étude systématique à l'aide de mesures d'analyse thermique et de radiocristallographie.

Tous présentent un point de fusion relativement bas (entre 100 et 330°C).

A l'exception de TlH_2PO_4 pour lequel il n'existe qu'une phase solide, tous se manifestent au moins sous deux formes allotropiques (trois pour Tl_2CO_3 et $TlNO_3$). La variété haute température de Tl_2CO_3, $TlCH_3CO_2$ et $TlHCO_2$ a la particularité d'apparaître au voisinage immédiat de la fusion, ce qui rend son identification délicate.

Nous avons indexé les raies des radiogrammes pour toutes les formes stables à la température ordinaire (à l'exception de $TlNO_3$ et TlF qui étaient connus). Le système de cristallisation est soit monoclinique (Tl_2CO_3, $TlCH_3CO_2$, TlH_2PO_4) soit orthorhombique ($TlNO_3$, $TlHCO_2$, TlF).

La plupart des autres variétés allotropiques ont fait l'objet d'une étude radiocristallographique permettant d'identifier le système de cristallisation, le groupe spatial et les paramètres de la maille élémentaire.

Le système HF-TlF a été tracé intégralement à l'aide de mesures d'analyse thermique et de solubilités. Contrairement à ce qui se passe pour H_2O-TlF, où n'existe aucune combinaison, sept espèces ont été mises en évidence : TlF,7HF ; 2TlF,13HF ; TlF,5HF ; TlF,3HF ; TlF,2HF ; 2TlF,3HF ; TlF,HF.

Parmi elles, cinq n'étaient pas connues. Nous avons également retrouvé TlF,2HF et TlF,HF cités dans la bibliographie.

Trois fluorhydrates présentent une fusion congruente. Ce sont : 2TlF,13HF ; TlF,3HF ; TlF,HF. Après l'avoir isolé, nous avons étudié plus particulièrement le monofluorhydrate sur lequel nous avons identifié trois variétés allotropiques séparées par deux paliers de transformation à 46,0 et 82,4°C.

Deux coupes isothermes effectuées dans le système HF-H_2O-TlF ont permis, compte tenu des températures auxquelles elles étaient effectuées, de retrouver TlF,HF ; 2TlF, 3HF ; TlF,2HF et TlF,3HF.

Enfin, l'exploitation thermodynamique des mesures relatives aux phases terminales des systèmes binaires a permis d'obtenir une estimation des coefficients d'activité des solutions correspondantes et des enthalpies de fusion des phases solides qui se manifestent.

En outre, pour le système $TlNO_3$-H_2O, nous avons confirmé l'existence d'une zone terminale limitée de solution solide. Plusieurs équations du liquidus de TlF,3HF ont été établies. Celle qui conduit aux meilleurs résultats repose sur les hypothèses suivantes : polymérisation quasi totale en $(HF)_6$ et solvatation des ions fluorure en HF_2^-.

B I B L I O G R A P H I E

1 - A.P. ROLLET, C.R. Acad. Sc., 1935, 200, 1763

2 - A.P. ROLLET, C.R. Acad. Sc., 1936, 202, 1863

3 - A.P. ROLLET, G. VUILLARD, C.R. Acad. Sc., 1956, 243, 383

4 - A.P. ROLLET et R. BOUAZIZ, "L'Analyse thermique", monographie Gauthier-Villars, 1972

5 - A. CHRETIEN, Ann. Chem., 1929, 12, 26

6 - F.A.H. SCHREINMAKERS, Z. phys. Chem., 1893, 11, 76

7 - P.W. BRIDGMAN, The Physics of High Pressure, Bell & Sons, London, 1958

8 - A. TRANQUARD, Rev. Chim. min., 1965, 2, 435

9 - A. MARCHAND, Thèse, Lyon, 1968

10 - M. RIVIERE, Thèse, Lyon, 1970

11 - A.P. ROLLET, R. COHEN-ADAD et Coll., Rev. Chim. min., 1964, 1, 451

12 - R. COHEN-ADAD, A. TRANQUARD, A. MARCHAND, Bull. Soc. chim., 1968, 1, 65

13 - R. BOUAZIZ, Ann. Chim., 1961, 6, 345

14 - A. SEBAOUN, Thèse, Lyon, 1971

15 - B. BOINON, Thèse, Lyon, 1974

16 - R. COHEN-ADAD, Communication à la S.C.F., octobre 1967, n° 14b, 4

17 - A. TRANQUARD, Bull. Soc. chim., 1967, 7, 2578

18 - HU, WHITE et JOHNSTON, J. am. chem. Soc., 1953, 75, 1232

19 - E. ZINTL et G. RIENACKER, Z. anorg. Chem., 1926, 153, 276

20 - A. LAMY, C.R. Acad. Sc., 1862, 55, 838

21 - W. CROOKES, Chem., 1863, 8, 231

22 - W. CROOKES, J. chem. Soc., 1864, 17, 128

23 - T. CARNELLEY, J. chem. Soc., 1878, 33, 273

24 - D. VORLANDER, J. HOLLATZ, J. FISCHER, Chem., Ber., 1932, 65, 536

25 - W. CROOKES, Chem., 1864, 9, 37

26 - W. CROOKES, J. chem. Soc., 1864, 17, 134

27 - A. SEBAOUN, Thèse, Lyon, 1968

28 - A. TRANQUARD, C. LACASSAGNE, M.J. BOINON, L. CAPELLA et R. COHEN-ADAD, C.R. Acad. Sc., 1967, 264, 1111

29 - R.S. MITCHELL, Z. Kristallogr. Dtsch., 1966, 123, n° 5, 399

30 - H. HERING, Bull. Soc. chim., 1947, 333

31 - BERKELEY, Phil. Trans., A, 1904, 203, 213

32 - BERGMAN, Z. anorg. allg. Chem., 1926, 157, 87

33 - JAEGER, Z. anorg. allg. Chem., 1917, 101, 196

34 - C. FINBAK et O. HASSEL, Z. phys. Chem., 1937, B-35, 25

35 - L. RIVOIR et M. ABBAD, Anales real Soc. Espan. fis. y quim., 1943, 39, 306

36 - A. FERRARI, L. CAVALCA et M.G. TONELLI, Gazz. chim. ital., 1950, 80, 199

37 - N.B.S. Circular 1956, volume 6, p. 539

38 - R.N. BROWN, A.C. Mc LAREN, Acta cryst., 1962, 15, 974

39 - C. CARANONI, M.J. BOINON, R. FAVIER, L. CAPELLA et A. TRANQUARD, C.R. Acad. Sc., 1970, 271, 673

40 - R. TAFT et L.H. HORSLEY, The University of Kansas Science Bulletin, 1942, 28, 3

41 - M. J. BOINON, C. CARANONI, R. FAVIER, A. SEBAOUN et A. TRANQUARD, C.R. Acad. Sc., 1970, 271, 724

42 - M.A. LAMY, Ann. Chim. Phys., 1865, (4), 5, 418

43 - R. CURTI, Gazz. chim. ital., 1938, 68 702

44 - R. CURTI et M. COGGIOLA, Gazz. chim. ital., 1941, 71, 436

45 - U.V. GERASIMOV, L.I. KUZNETSOV-FETISOV, E.V. KUZNETSOV, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater, 1968, 4 (10), 1819

46 - K. DOSTAL, V. KOCMAN, V. EHRENBERGROVA, Z. anorg. allg. Chem., 1969, 367 (1-2), 80

47 - M.A. LAMY et Des CLOIZEAUX, Ann. Chim. Phys., 1869 (4), 17, 323

48 - Y. ODDON, C. CARANONI et A. TRANQUARD, C.R. Acad. Sc., 1972, 274, 1671

49 - E.H. BUCHNER, J. prakt. Chem., 1865 (1), 96, 404

50 - J.E. WILLM, Ann. Chim. Phys., 1865 (4), 5, 5

51 - J.A. KETELAAR, Z. Krist., 1935, 92, 31

52 - D. CUBICCIOTTI et G.L. WITHERS, J. phys. Chem., 1965, 69, 11 4030

53 - E. HAYEK, Z. anorg. Chem., 1935, 225, 47

54 - C.W.F. PISTORIUS et J.B. CLARK, Phys. Rev., 1968, 173, 692

55 - H. BARLOW et C.C. MEREDITH, Z. Krist ., 1969, 130, 304

56 - A.A. RUOFF, J. WEIDLEIN, Z. anorg. allg. Chem., 1969, 370, 113

57 - A. TRANQUARD, G. COFFY et M.J. BOINON, Bull. Soc. chim., 1969, 8, 2608

58 - G. COFFY, Thèse, Lyon, 1972

59 - C. CARANONI, R. FAVIER, L. CAPELLA et A. TRANQUARD, C.R. Acad. Sc., 1970, 270, 1795

60 - BARLOT, C.R. Acad. Sc., 1920, 171, 1443

61 - A.W. JACHE et G.W. CADY, J. phys. Chem., 1952, 56, 1106

62 - HASSEL et KRINGSTAD, Z. anorg. Chem., 1930, 191, 40

63 - HASSEL et KRINGSTAD, Z. anorg. allg. Chem., 1932, 208, 382

64 - J.C. VOUILLON, Thèse, Lyon, 1971

65 - G.H. CADY et J.H. HILDEBRAND, J. amer. chem. Soc., 1930, 52, 3843

66 - KELLEY, Bull. U.S. Bur. of Mines, 1936, n° 393, 123, 137

67 - ANTTI-ARELL et MATTI VARTEVA, Ann. Acad. Sci. Fennicae, 1962, Ser. A VI, 98,

68 - Handbook, édition 1972-73

-oOo-

Vu.
Les membres du jury :

Vu et approuvé.
Le Directeur de l'U.E.R.
de Le Directeur de l'U.E.R. de CHIMIE-BIOCHIMIE

Vu et accordé le permis d'imprimer.
Lyon, le 10 juin 1974

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN